

Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie

Band 234, Heft 1

22. September 1937

Röntgenuntersuchung der Systeme $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ und $\text{SrO}-\text{Al}_2\text{O}_3$

Von KARIN LAGERQVIST, SIGNE WALLMARK und A. WESTGREN

Mit 2 Abbildungen im Text

Frühere Untersuchungen

Wegen seiner technischen Bedeutung ist das System $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ im Laufe der letzten Jahrzehnte der Gegenstand einer großen Zahl von Untersuchungen gewesen. Nach E. S. SHEPHERD, G. A. RANKIN und F. E. WRIGHT¹⁾, deren Arbeiten sehr eingehend und mit größter Genauigkeit durchgeführt worden sind, sollten darin die folgenden intermediären Phasen vorkommen: $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$, $5\text{CaO}\cdot3\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ und $3\text{CaO}\cdot5\text{Al}_2\text{O}_3$, von denen die letzte in zwei Formen, einer stabilen und einer instabilen auftreten sollte.

Die zwei ersten dieser Aluminate sind schon röntgenographisch untersucht worden. Eine orientierende Röntgenanalyse derselben wurde einst von E. A. HARRINGTON²⁾ ausgeführt; seine Angaben über ihre Gitterdimensionen haben sich aber später als unzutreffend erwiesen. Ein Versuch, den Kristallbau des Tricalciumaluminats zu ermitteln, der von F. A. STEELE und W. P. DAVEY³⁾ ausgeführt wurde, hat, wie unten gezeigt werden wird, nicht zum Ziele geführt. Gegen ihren Strukturvorschlag sind übrigens schon in der röntgenkristallographischen Übersichtsliteratur Bedenken erhoben worden⁴⁾. Sehr genau ist neuerdings das Pentacalciumtrialuminat von W. BÜSSEM und A. EITEL⁵⁾ untersucht worden, wodurch sich die Formel $12\text{CaO}\cdot7\text{Al}_2\text{O}_3$ für diese Phase als wahrscheinlich herausgestellt hat.

¹⁾ E. S. SHEPHERD, G. A. RANKIN u. F. E. WRIGHT, Am. Journ. Science (4) 28 (1909), 293; Z. anorg. Chem. 68 (1910), 370; 71 (1911), 19; 92 (1915), 223; Z. anorg. u. allg. Chem. 96 (1916), 297; Journ. Am. chem. Soc. 38 (1916), 573.

²⁾ E. A. HARRINGTON, Am. Journ. Science (5) 13 (1927), 475.

³⁾ F. A. STEELE u. W. P. DAVEY, Journ. Am. chem. Soc. 51 (1929), 2283; Z. Kristallogr. 73 (1930), 17.

⁴⁾ Vgl. z. B. B. C. HERMANN, O. LOHRMANN u. H. PHILIPP, Strukturbericht, Bd. II, 1928—1932 (1936), 62.

⁵⁾ W. BÜSSEM u. A. EITEL, Z. Kristallogr. 95 (1936), 175.

Über das System $\text{SrO}\text{-}\text{Al}_2\text{O}_3$ sind die Angaben bisher nur sehr spärlich. Nach W. PUKALL¹⁾ sollen durch Glühen inniger Gemische von SrCO_3 und Al_2O_3 die folgenden Aluminate gebildet werden können: $3\text{SrO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$, $2\text{SrO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ und $\text{SrO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$. Unseres Wissens ist dies System bisher nicht röntgenographisch untersucht worden.

Die Arbeit, über die im folgenden berichtet werden soll, stellt ein Glied einer Röntgenuntersuchung der Aluminate und Ferrite von Calcium, Strontium und Barium dar, die während der letzten Jahre im hiesigen Institut ausgeführt worden ist. Über das System $\text{BaO}\text{-}\text{Al}_2\text{O}_3$, das wegen der Hygroskopizität der Phasen, die mehr als 50 Mol-% BaO enthalten, bisher nur im Gebiete 50—100 Mol-% Al_2O_3 hat untersucht werden können, liegt schon ein Bericht vor²⁾. Es tritt hier ein Aluminat $\text{BaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ auf, das einen verhältnismäßig einfachen hexagonalen Bau hat. Es unterscheidet sich dadurch von den entsprechenden Calcium- und Strontiumverbindungen, die, nach ihren Pulverphotogrammen zu urteilen, sehr verwickelt sind. Auch durch seine geringere Anzahl intermediärer Phasen weicht das System $\text{BaO}\text{-}\text{Al}_2\text{O}_3$ von $\text{CaO}\text{-}\text{Al}_2\text{O}_3$ und $\text{SrO}\text{-}\text{Al}_2\text{O}_3$ ab. Wie unten dargelegt werden wird, haben indessen alle drei Systeme eine Phase mit sogenannter β -Tonerdestruktur gemeinsam.

Unsere Untersuchung der Calcium- und Strontiumaluminate ist insofern noch nicht vollständig, als wir bisher die Struktur der intermediären Kristallarten nicht haben bestimmen können. Bei einer derselben konnte nicht einmal die Symmetrie festgestellt werden. Die Lösung dieser Aufgaben hat sich als schwierig und jedenfalls zeitraubend herausgestellt. Ein Bericht über unsere bisherigen Ergebnisse, die immerhin zu einer näheren Kenntnis der Phasen geführt haben, die in den beiden untersuchten Systemen auftreten, mag daher angebracht sein.

Übersicht über die Calcium- und Strontiumaluminate

Zur Herstellung von für die Untersuchung geeigneten Präparaten wurden die Komponenten in wechselnden Proportionen innig gemischt, zu kleinen Pastillen gepreßt und in einer Gas-Sauerstoffflamme zusammengeschmolzen. Die Produkte wurden zum Teil gepulvert und die Pulver in einem offenen Platintiegel während etwa einer Woche bei 1050° geäugt.

¹⁾ W. PUKALL, Silikat-Z. 2 (1914), 92.

²⁾ SIGNE WALLMARK u. A. WESTGREN, Arkiv f. kemi usw. Stockholm, 12 B, No. 35 (1937), 1.

Von diesen Präparaten wurden unter Benutzung von Cr-K-Strahlung Pulverphotogramme aufgenommen, wobei drei Fokussierungskammern zur Verwendung kamen. Die Photogramme des mittleren Abbeugungsgebietes werden in den Abb. 1 und 2 wiedergegeben.

Aus den Reihen der Röntgenbilder ergibt sich, daß im $\text{CaO}\text{-}\text{Al}_2\text{O}_3$ -System fünf und im $\text{SrO}\text{-}\text{Al}_2\text{O}_3$ -System vier intermediäre Phasen vorhanden sind. Aus einer näheren Durchsicht der Bilder und noch deutlicher aus einem Vergleich der Photogramme des inneren Abbeugungsgebiets geht hervor, daß die sämtlichen vier Strontiumaluminate bezüglich ihrer Zusammensetzung und Struktur ihre Gegenstücke in Calciumaluminaten haben. Die Systeme sind also weitgehend analog. Es besteht nur der Unterschied, daß die von BÜSSEM und EITEL untersuchte 12:7-Verbindung im SrO -System fehlt.

Gemeinsam für die Systeme sind die folgenden Phasen: ein kubisches 3:1-Aluminat, ein 1:1-Aluminat, das, wie erwähnt, eine niedrige Symmetrie hat, ein monoklines Aluminat, das, wie unten gezeigt werden wird, wahrscheinlich die Zusammensetzung 1:2 hat, und schließlich ein Aluminat, das mit der sogenannten β -Tonerde isomorph ist. Die letzte Kristallart ist bei früheren Untersuchungen des CaO -Systems übersehen worden, was verständlich erscheint, wenn man beobachtet, daß sie zusammen mit den beiden angrenzenden Phasen, dem 1:2-Aluminat und $\alpha\text{-}\text{Al}_2\text{O}_3$, auftritt. Entweder ist das System in diesem Gebiet peritektisch oder die $\beta\text{-}\text{Al}_2\text{O}_3$ -Phase ist nur bei höherer Temperatur stabil und bei der Abkühlung teilweise zerfallen.

Leider ist es uns bisher nicht gelungen, für Laueaufnahmen geeignete Kristalle irgendeiner der beiden Monoaluminate zu bekommen. Da die Pulverphotogramme derselben auch gar zu verwickelt sind, um eine Ermittelung ihrer quadratischen Form zu gestatten, haben wir ihre Gitterdimensionen noch nicht feststellen können. Für die sämtlichen übrigen Phasen ist es uns aber gelungen, die Röntgenanalyse so weit zu treiben, daß die Form und Größe der Elementarzellen bestimmt werden konnten.

3CaO·Al₂O₃ und 3SrO·Al₂O₃

Schon E. A. HARRINGTON¹⁾ hat gefunden, daß in den Pulverphotogrammen vom Tricalciumaluminat einige Interferenzen vor-

¹⁾ E. A. HARRINGTON, l. c. Vgl. auch R. NACKEN, 51. Generalvers. Vereins Deutsch. Portland-Zement-Fabrikanten 1928, 73.

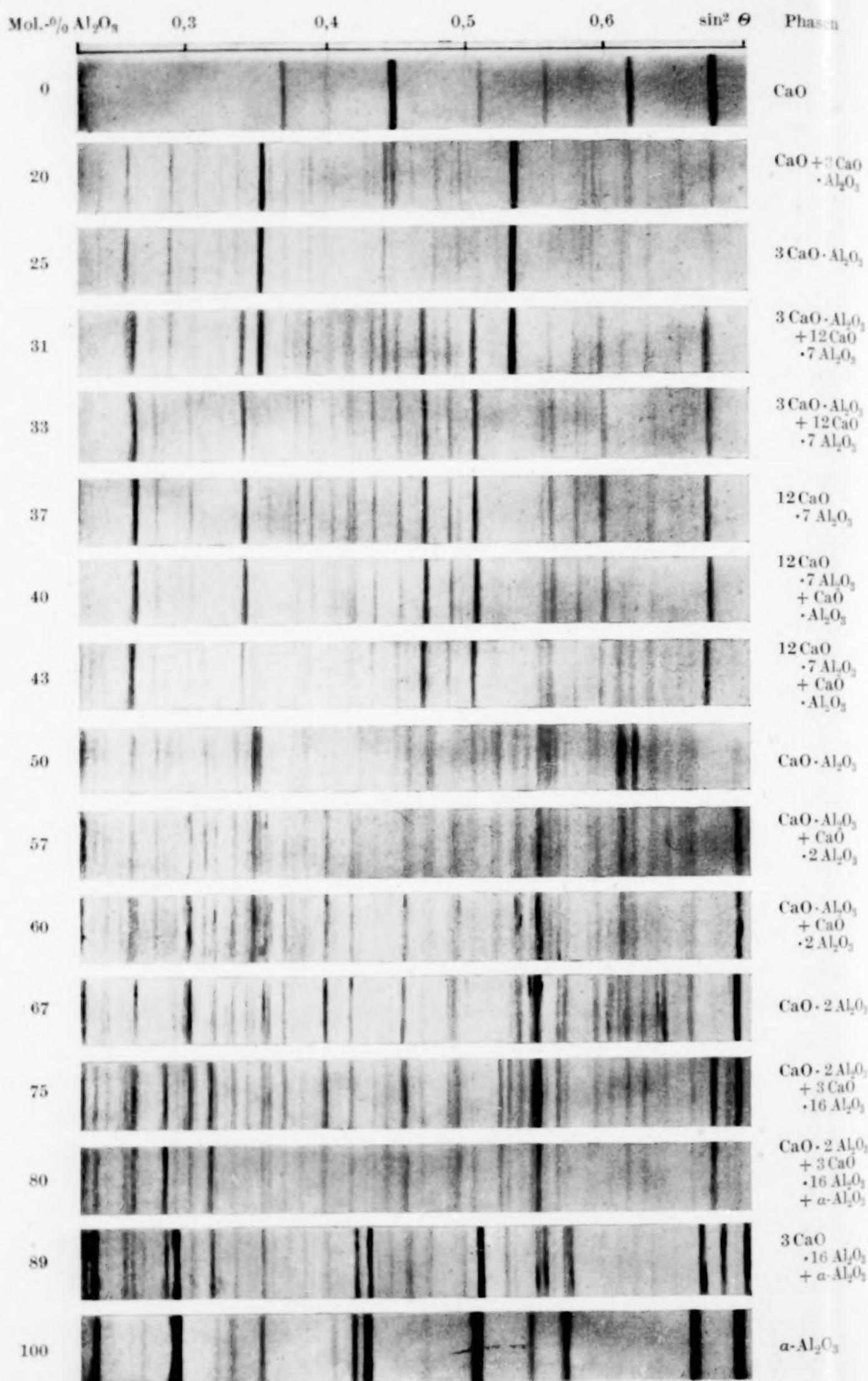
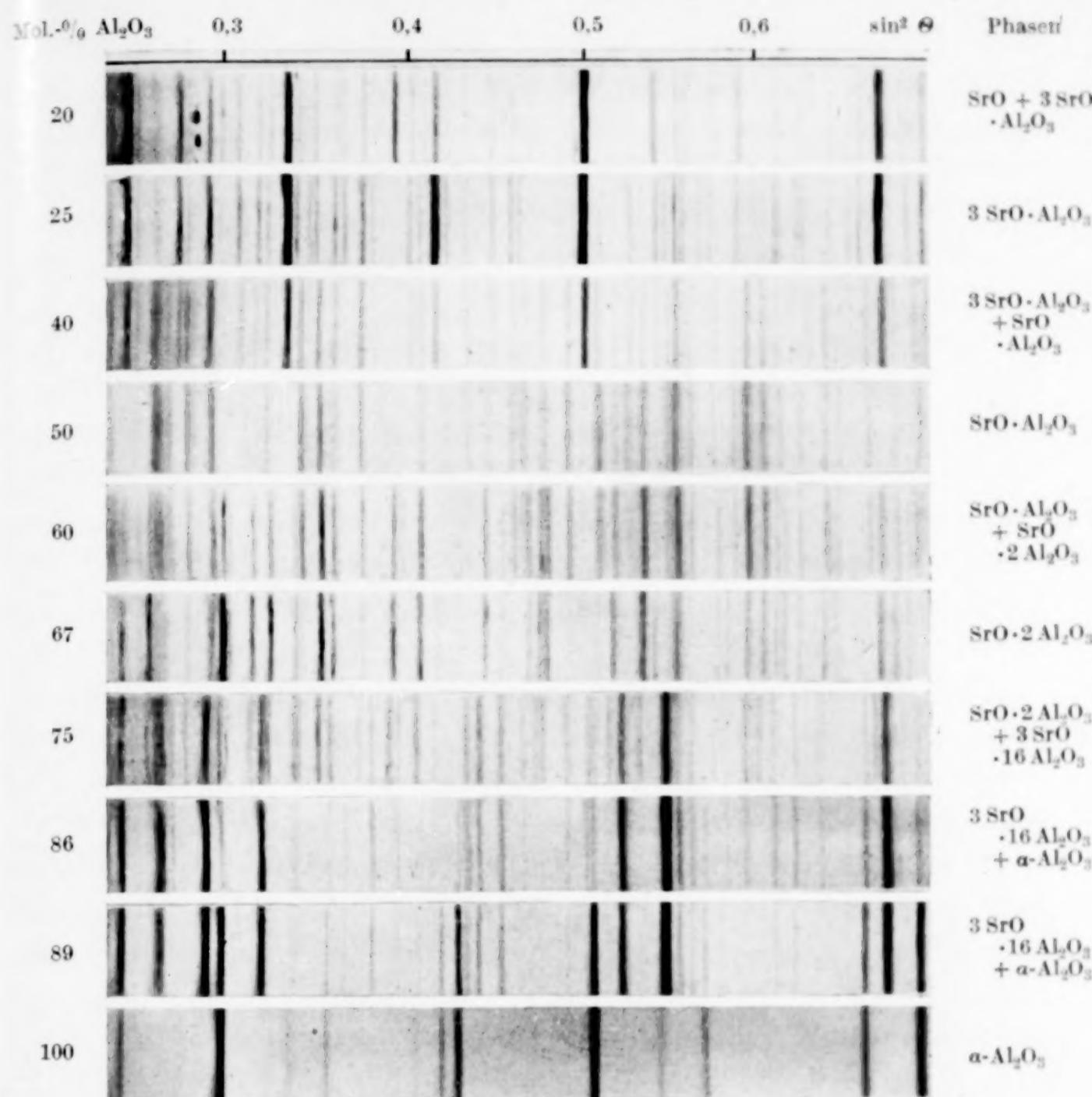


Abb. 1. Pulverphotogramme von Calciumaluminaten. Cr-*K*-Strahlung

Abb. 2. Pulverphotogramme von Strontiumaluminaten. Cr-*K*-Strahlung

kommen, die mit einem kubischen Gitter der Zellenkantenlänge 7,623 Å nicht vereinbar sind. Die sämtlichen übrigen Linien, von denen einige sehr stark waren, konnten freilich gut einem derartigen Gitter zugeordnet werden; da aber die Interferenzen, die damit nicht stimmten, weder Calciumoxyd noch anderen Aluminaten zugeschrieben werden konnten, sondern sicher dem Tricalciumaluminat zugehörten, hat HARRINGTON geschlossen, daß diese Phase vielleicht nicht kubisch, sondern nur pseudokubisch sei.

In unseren Photogrammen haben wir auch mehrere Interferenzen gefunden, die einer der Zellenkantenlänge 7,62 Å entsprechenden quadratischen Form nicht genügen. Ihre Anzahl ist tatsächlich sehr groß. Die von der $K\alpha$ -Strahlung erzeugten Linien, die mit dem von STEELE und DAVEY angenommenen Gitter vereinbar

sind, betragen siebzehn, während die anderen nicht weniger als fünfzig sind. Die letzteren sind durchweg schwach, mehrere derselben sind sogar nur eben noch sichtbar. Alle diese Linien genügen aber einer quadratischen Form eines kubischen Gitters von der doppelten der oben angegebenen Zellenkantenlänge. Die Kante des Elementarkubus beträgt demnach 15,22 Å.

Da die Strontium- größer als die Calciumatome sind, hat das entsprechende Strontiumaluminat ein etwas größeres Gitter. Die Kante seines Elementarkubus beträgt 15,79 Å. Seine Pulverphotogramme sind denen des Tricalciumaluminats sehr ähnlich. Wegen des Unterschieds in der Gittergröße sind aber sämtliche Linien etwas verschoben. Da die Interferenzen der beiden Substanzen trotzdem analog indiziert werden können, so besteht kein Zweifel, daß sie kubisch sind und die angegebenen Gitterdimensionen haben.

Die $\sin^2 \Theta$ -Werte der Pulverphotogramme sind in der Tabelle 1 zusammengestellt. Die Intensität der Interferenzen, die geschätzt wurde, ist in der üblichen Weise abgestuft. Es bedeuten ss sehr schwach, s schwach, m mittelstark, st stark und sst sehr stark.

STEELE und DAVEY haben berechnet, daß in der von ihnen angenommenen Elementarzelle 3 Gruppen $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ vorhanden sein sollten. Das ergibt eine Dichte von 3,03, was gut mit dem experimentell festgestellten Wert 3,00 stimmt. In der jetzt gefundenen großen Zelle würden demgemäß 24 Gruppen $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$, d. h. nicht weniger als 264 Atome vorhanden sein. Ihre Anordnung zu bestimmen, dürfte keine leichte Aufgabe sein und ist noch nicht in Angriff genommen.

$12\text{CaO}\cdot7\text{Al}_2\text{O}_3$ oder $9\text{CaO}\cdot5\text{Al}_2\text{O}_3$

Die Phase, die früher als $5\text{CaO}\cdot3\text{Al}_2\text{O}_3$ aufgefaßt worden ist, hat uns viel Mühe bereitet. Ihr Pulverphotogramm ließ sich kubisch indizieren, und die Kantenlänge des Elementarkubus wurde zu 11,95 Å bestimmt. Die Dichte 2,82 schien mit der angegebenen Formel unvereinbar zu sein, und wir glaubten, daß es sich hier statt derselben um $3\text{CaO}\cdot2\text{Al}_2\text{O}_3$ handelte. 8 derartige Formeleinheiten in der Elementarzelle würden eine Dichte von 2,88 ergeben. Die in den Photogrammen fehlenden Interferenzen deuteten sehr ausgeprägt auf die Raumgruppe T_d^6 hin. Trotz verschiedener Versuche konnten wir aber von diesen Ausgangspunkten aus das Strukturproblem nicht lösen.

Tabelle 1
Pulverphotogramme von $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ und $3\text{SrO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$. Cr- K -Strahlung

Σh^2	$3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$			$3\text{SrO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$			Σh^2	$3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$			$3\text{SrO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$		
	J	$\sin^2 \Theta$	$\sin^2 \Theta \cdot 10^3$	J	$\sin^2 \Theta$	$\sin^2 \Theta \cdot 10^3$		J	$\sin^2 \Theta$	$\sin^2 \Theta \cdot 10^3$	J	$\sin^2 \Theta$	$\sin^2 \Theta \cdot 10^3$
		beob.	Σh^2		beob.	beob.			beob.	Σh^2		beob.	beob.
14	s	0,0791	5,65				81	ss	0,4675	5,63	s	0,4246	5,24
16	ss	0,0910	5,69	s	0,0842	5,26	83	ss	0,4675	5,63	s	0,4350	5,24
17				ss	0,0895	5,26	85				ss	0,4460	5,25
19	ss	0,1074	5,65	ss	0,1000	5,26	86	s	0,4845	5,63	s	0,4510	5,24
21	s	0,1181	5,62	s	0,1103	5,25	88	ss	0,4965	5,64	s	0,4615	5,24
24	ss	0,1361	5,67	s	0,1261	5,26	89	s	0,5010	5,63	s	0,4670	5,25
25	s	0,1412	5,65	ss	0,1314	5,26	90	ss	0,5076	5,64	ss	0,4730	5,25
26	ss	0,1469	5,65				91				ss	0,4780	5,25
27				s	0,1425	5,28	93				ss	0,4880	5,25
29	s	0,1640	5,66	s	0,1529	5,27	94	ss	0,5319	5,66	ss	0,4930	5,24
30	s	0,1700	5,67	s	0,1581	5,27	96	st	0,5408	5,66	sst	0,5041	5,25
32	sst	0,1808	5,65	sst	0,1687	5,27	100	ss	0,5638	5,64			
35	ss	0,1972	5,63				101	ss	0,5683	5,63	s	0,5294	5,24
38	ss	0,2139	5,63				102				ss	0,5349	5,24
40	m	0,2268	5,67	m	0,2100	5,25	104				s	0,5453	5,24
41	s	0,2311	5,64	s	0,2156	5,26	105	ss	0,5929	5,65	s	0,5513	5,25
42	ss	0,2361	5,62				106	s	0,5973	5,64			
44	ss	0,2477	5,63				107	ss	0,6035	5,64	s	0,5613	5,25
45	ss	0,2525	5,61	ss	0,2359	5,24	109	ss	0,6139	5,63	s	0,5707	5,24
46				ss	0,2409	5,24	110	ss	0,6216	5,65	s	0,5767	5,24
48	m	0,2704	5,63	m	0,2507	5,23	111	ss	0,6262	5,64			
49	ss	0,2756	5,62				113	ss	0,6378	5,64	s	0,5924	5,25
51				ss	0,2673	5,24	115	ss	0,6492	5,64			
54	ss	0,3037	5,62	s	0,2827	5,24	117	ss	0,6601	5,64	s	0,6139	5,25
56	s	0,3148	5,62	s	0,2935	5,24	120	ss	0,6765	5,64	s	0,6289	5,24
57	ss	0,3210	5,63	s	0,2986	5,24	121	ss	0,6810	5,63			
58	ss	0,3262	5,63	s	0,3042	5,24	123				s	0,6459	5,25
59	ss	0,3319	5,63	s	0,3093	5,23	125	ss	0,7048	5,64	s	0,6555	5,24
61	s	0,3432	5,63	s	0,3195	5,24	126	ss	0,7118	5,65	s	0,6603	5,24
62	ss	0,3489	5,61	s	0,3247	5,24	128	st	0,7222	5,64	sst	0,6708	5,24
64	st	0,3604	5,63	sst	0,3356	5,24	129				ss	0,6767	5,24
65	s	0,3662	5,63	s	0,3408	5,24	131	ss	0,7477	5,63	s	0,6860	5,24
67				s	0,3513	5,24	144				s	0,7532	5,23
69	ss	0,3882	5,63	s	0,3619	5,24	152	s	0,8570	5,64	s	0,7963	5,24
70	s	0,3941	5,63	s	0,3671	5,24	153	s	0,8620	5,63			
72	ss	0,4054	5,63	s	0,3774	5,24	160	m	0,9011	5,63	st	0,8383	5,24
73	ss	0,4103	5,62	s	0,3823	5,24	161	ss	0,9067	5,63			
75				ss	0,3931	5,24	171	ss	0,9635	5,63	s	0,8949	5,23
77	ss	0,4335	5,63	s	0,4035	5,24	173	ss	0,9746	5,63			
78	ss	0,4390	5,63	s	0,4089	5,24	176				s	0,9220	5,24
80	m	0,4530	5,66	m	0,4182	5,23	184				m	0,9636	5,24

Neuerdings haben BÜSSEM und EITEL gefunden, daß die Dichte dieser Phase tatsächlich nicht 2,8, sondern 2,7 ist. Bei der Erstarrung einer Schmelze mit der Zusammensetzung des Aluminats kristallisiert dieses nicht unmittelbar aus, sondern es bildet sich

ein Glas, das erst bei nachherigem Temperi in das Aluminat übergeht. Merkwürdigerweise erniedrigt sich dabei die Dichte.

Die Formel $5\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$ ist aber auch mit der Dichte 2,7 unvereinbar; BÜSSEM und EITEL nehmen daher an, daß das Aluminat aus $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ bestehe. Wenn nämlich die Elementarzelle 2 derartige Gruppen, d. h. 118 Atome enthält, wird die berechnete Dichte 2,68. Bei ihrer Erörterung dieser Frage haben sie aber eine Möglichkeit außer acht gelassen, die, wenn nicht wahrscheinlicher als die von ihnen angegebene, jedoch kaum unberücksichtigt bleiben darf.

Die 24 Ca- und die 28 Al-Atome haben sie zusammen mit 64 der 66 O-Atome in Punktlagen der Raumgruppe T_d^6 in der Elementarzelle derart unterbringen können, daß eine völlige Übereinstimmung zwischen berechneten und beobachteten Intensitäten erreicht worden ist. Es bleiben aber dadurch 2 O-Atome übrig, die nicht ohne Verletzung der Symmetrieforderungen von T_d^6 in bestimmten Lagen hinzugefügt werden können. BÜSSEM und EITEL nehmen an, daß diese überzähligen Sauerstoffatome im Gitter statistisch verteilt seien. Es gibt tatsächlich hinreichend große Hohlräume im Gitter, um ihre Hinzufügung in dieser Weise zu gestatten. Die Ca-Atome sind nicht allseitig von O-Atomen umgeben, sondern liegen wie in Körben mit einer Seite, die nach den größten Hohlräumen des Gitters gehen, unbedeckt. Es erscheint sehr wohl möglich, daß die überzähligen O-Atome hier und dort Deckel auf diesen Ca-O-Körben bilden können.

Eine andere Möglichkeit ist aber die folgende. Es könnten tatsächlich nur 64 O-Atome in der Zelle vorhanden sein und dennoch die Elektroneutralität des Gitters dadurch erreicht werden, daß einige Al-Atome auf ihren Plätzen fehlen. Es sind ja schon mehrmals Kristalle angetroffen worden, in denen Atome Punktlagen besetzen, deren sämtliche Punkte nicht in Anspruch genommen werden. Bisher hat man in derartigen Fällen freilich nur mit ganzen Zahlen von Atomen pro Elementarzelle gerechnet. Es gibt jedoch keinen zwingenden Grund für die Annahme, daß die Gitterlücken immer eine ganze Zahl pro Elementarzelle betragen müssen. Daß diese Anzahl innerhalb weiter Grenzen kontinuierlich variieren kann, ist ja schon mehrmals bewiesen worden.

Wenn also Atome in Bruchteilen pro Elementarzelle im Gitter vorhanden sein können, erscheint es nicht ausgeschlossen, daß es sich im Falle des fraglichen Aluminats um eine Gruppe $\text{Ca}_{24}\text{Al}_{26} \cdot \text{O}_{64}$ handeln könnte. Daß einige Ca-Atome im Gitter fehlen würden,

ist im Hinblick der Koordinationsverhältnisse der Struktur unwahrscheinlicher. Dem Aluminat sollte demgemäß die Formel $9\text{CaO} \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3$ zukommen und seine Dichte sollte 2,62 sein. Dies ist freilich niedriger als der experimentell gefundene Wert 2,70, es ist wohl aber nicht ganz sicher, daß der Dichtenbestimmung eine völlige Entglasung der Substanz vorangegangen ist. Es mag schwer sein, das bei der Erstarrung gebildete Glas gänzlich zum Kristallisieren zu bringen und dadurch den Minimalwert der Dichte, der dem spezifischen Gewicht des Aluminats entspricht, zu erreichen. Auch 2,70 mag daher etwas zu hoch sein.

Wie schon oben angedeutet, wollen wir gar nicht behaupten, daß die von BÜSSEM und EITEL vorgeschlagene Lösung des Strukturproblems unwahrscheinlicher als die hier entworfene sei. Es können Gründe für und gegen beide angeführt werden. Auch wenn zugegeben werden muß, daß die Argumente für ein Aluminat $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ schwerwiegend sind, kann es jedoch nicht als ausgeschlossen angesehen werden, daß es sich hier tatsächlich um $9\text{CaO} \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3$ handelt.

CaO·2Al₂O₃ und SrO·2Al₂O₃

Wie die Abb. 1 und 2 zeigen, sind die Pulverphotogramme dieser Phasen äußerst linienreich, und es erwies sich als unmöglich, aus denselben die quadratische Form zu ermitteln. Glücklicherweise gelang es uns aber, Kristalle vom Calciumaluminat dadurch zu erhalten, daß eine in einem Platintiegel zusammengesinterte Mischung mit etwa 60 Mol-% Al_2O_3 mittels einer Gas-Sauerstoffstichflamme zum Teil geschmolzen wurde. In den Schmelzkratern schossen bei der Erstarrung winzige Kristallnadeln an, die sich für Laue- und Drehaufnahmen gut eigneten.

Das Lauendiagramm zeigte, daß die Symmetrie der Phase monoklin ist. Aus demselben und einem Drehdiagramm um [001] konnte festgestellt werden, daß die Elementarzelle durch die folgenden Größen definiert ist: $a = 12,82 \text{ \AA}$, $b = 8,84 \text{ \AA}$, $c = 5,42 \text{ \AA}$ und $\beta = 107,8^\circ$. Den Interferenzen des Lauendiagramms konnten fast durchweg Indizes hkl zugeordnet werden, für die $h + k$ eben ist. Die Ausnahmen können ebensogut Reflexe höherer Ordnung sein. Mittels eines Weissenbergdiagramms um [001] konnten die Interferenzen der Schichtlinie 0 eindeutig indiziert werden, und für diese war auch die Bedingung $h + k$ eben erfüllt. Auch bei der Indizierung der übrigen Reflexe des Drehdiagramms sowie der Linien der Pulverphotogramme stellte sich für die Reflexe, die eindeutig

identifiziert werden konnten, $h + k$ durchweg als eben heraus. Den anderen Reflexen, soweit überhaupt möglich war, ihren Ursprung festzustellen, konnten auch hkl mit $h + k$ eben zugeordnet werden. Außerdem erwiesen sich für Reflexe $h0l$ h und l immer als eben. Aus diesen Tatsachen mag geschlossen werden, daß die Raumgruppe der Kristallart entweder C_{2h}^6 oder C_s^4 sei.

In den Tabellen 2 und 3 sind die Daten des Drehdiagramms und der Pulverphotogramme des Calciumaluminats zusammengestellt, soweit die Linien der letzteren sich haben indizieren lassen. Die sämtlichen angegebenen Indizes dürften jedoch kaum als sicher angesehen werden.

Tabelle 2
Drehdiagramm von $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ um [001]. Cr-K-Strahlung

Schichtlinie 0		Schichtlinie 1				Schichtlinie 2	
<i>J</i>	<i>h k l</i>	<i>J</i>	<i>h k l</i>	<i>J</i>	<i>h k l</i>	<i>J</i>	<i>h k l</i>
m	020	m	311	s	731	m	112
s	220	ss	221	s	641	m	202
m	400	s	221	s	711	ss	422
m	130	s	311	s	551	s	512
s	420	m	131	s	061	s	132
ss	330	s	{ 511	ss	911	ss	332
ss	040	s	{ 131	m	801	s	{ 312
m	600	s	331	ss	731	s	{ 602
m	530	ss	241	s	461	s	132
m	350	s	511	m	821	ss	422
s	800	ss	531	s	751	ss	242
ss	730	m	441	s	171	m	802
m	060	s	151	s	{ 171	ss	{ 822
s	260	s	621		{ 661	ss	{ 352
s	910	ss	351			ss	152
st	460					m	552
s	840					s	352
ss	1000						

Die Pulverphotogramme des Strontiumaluminats analoger Zusammensetzung sind denen des Calciumaluminats weitgehend ähnlich und haben sich im inneren Abbeugungsgebiet analog indizieren lassen. Für die Elementardimensionen dieser Verbindung ergaben sich die folgenden Werte: $a = 12,94 \text{ \AA}$, $b = 9,00 \text{ \AA}$, $c = 5,54 \text{ \AA}$ und $\beta = 106,3^\circ$. Wie erwartet, hat sich die Elementarzelle des Strontiumaluminats ein wenig größer als die der entsprechenden Calciumverbindung herausgestellt.

Die Dichte des Calciumaluminats ist zu 2,90 bestimmt worden. Dieser Wert reimt sich sehr schlecht mit der Formel $3\text{CaO} \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3$ zusammen. Mit einer solchen Formeleinheit in der Elementarzelle

Tabelle 3
Pulverphotogramme von $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$. Cr-*K*-Strahlung

<i>J</i>	<i>hkl</i>	$\sin^2 \Theta$		<i>J</i>	<i>hkl</i>	$\sin^2 \Theta$	
		beob.	ber.			beob.	ber.
ss	111	0,0867	0,0856	s	511	0,3419	0,3404
s	220	0,1003	0,1012	ss	531	0,3542	0,3530
st	311	0,1063	0,1060	m	312	0,3604	0,3595
s	221	0,1248	0,1252	s	530	0,3668	0,3653
m	400	0,1373	0,1376	s	132	0,3769	0,3759
s	130	0,1575	0,1589	m	441	0,4061	0,4046
m	221	0,1728	0,1736	m	113	0,4243	0,4228
m	311	0,1778	0,1786	m	151	0,4620	0,4622
	202	0,1778	0,1788	s	422	0,4939	0,4940
s	002	0,1928	0,1928		350	0,4939	0,4949
st	112	0,1943	0,1939	s	621	0,4979	0,4972
st	131	0,1943	0,1950	ss	351	0,5079	0,5068
	420	0,2044	0,2044	ss	731	0,5388	0,5352
s	131	0,2213	0,2192	s	242	0,5447	0,5428
	511	0,2213	0,2194	m	802	0,5496	0,5496
s	330	0,2276	0,2277		800	0,5527	0,5504
s	112	0,2437	0,2423		641	0,5527	0,5524
ss	040	0,2671	0,2672	st	133	0,5582	0,5564
m	202	0,2765	0,2756	s	711	0,5730	0,5710
s	422	0,3018	0,3004	ss	730	0,5730	0,5717
s	512	0,3041	0,3035		060	0,5996	0,6012
s	600	0,3078	0,3096	ss	352	0,6166	0,6151
m	331	0,3124	0,3122		822	0,6166	0,6164
s	041	0,3161	0,3154	s	152	0,6436	0,6431
ss	241	0,3263	0,3256	s	602	0,6478	0,6476
s	132	0,3297	0,3291	s	243	0,6659	0,6628
				st	801	0,6966	0,6954

würde die Dichte nur 1,82 sein, und mit zwei derartigen 3,64. Die einzige mögliche Zusammensetzung, die unter Voraussetzung einer ganzen Anzahl Atome in der Zelle angegeben werden kann, die mit dem experimentell bestimmten spezifischen Gewicht im Einklang steht, ist $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$. Enthält nämlich die Elementarzelle 4 derartige Gruppen, so berechnet sich die Dichte zu 2,78. Eine Besetzung der Elementarzelle mit einer Gruppe $\text{Ca}_4\text{Al}_{16}\text{O}_{28}$ stimmt auch mit der Tatsache gut überein, daß die Raumgruppe der Kristallart C_{2h}^6 oder C_s^4 sei. In jener kommen nur 4- und 8-zählige und in dieser nur 4-zählige Punktlagen vor. Als eine weitere Stütze der Formel mag schließlich erwähnt werden, daß erst, wenn das Verhältnis CaO oder SrO zu Al_2O_3 den Wert 1:2 erreicht, die Linienreihe eines der fraglichen Aluminate in den Pulverphotogrammen allein hervortritt. Bei einer Zusammensetzung $2\text{SrO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$ sind noch die Interferenzen des Monoaluminats deutlich sichtbar.

Eine völlige Bestätigung der vorgeschlagenen Formel dürfte nur durch eine Ermittelung der Atomanordnung erlangt werden

können. Wenn auch die Lösung dieser Aufgabe vielleicht nicht ganz leicht ist, scheint sie jedoch keineswegs unmöglich zu sein. Es soll aber erst durch Weissenbergdiagramme eine vollständige und zuverlässige Indizierung der Pulverphotogramme des Strontiumaluminats bewerkstelligt werden und durch Drehdiagramme um [010] die Raumgruppenalternative C_{2h}^6 und C_s^4 geprüft werden. Es ist deshalb zu wünschen, daß es gelingen wird, auch einen Kristall von Strontiumaluminat zu erhalten. Für die Lösung des Strukturproblems wird sich vielleicht die Tatsache als nützlich erweisen, daß die beiden Aluminate bezüglich der Kantenlängen und Form ihrer Elementarzellen dem Diopsid nahezustehen scheinen. Die Elementardimensionen dieses Silikats sind nämlich $a = 9,71 \text{ \AA}$, $b = 8,89 \text{ \AA}$, $c = 5,24 \text{ \AA}$ und $\beta = 105,8^\circ$. Seine Raumgruppe ist C_{2h}^6 . Es scheint nicht ausgeschlossen, daß ein Vergleich der Röntgendiffraktionsdaten der beiden Aluminate mit denen des Diopsids Licht auf die Atomanordnung jener Verbindungen werfen wird.

Das hier erörterte Calciumaluminat stellt offenbar die stabile der beiden von SHEPHERD, RANKIN und WRIGHT als $3\text{CaO}\cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3$ aufgefaßten Verbindungen dar. Die instabile Phase sollte sich bei schneller Abkühlung der Schmelze bilden. Wir haben bisher keine Versuche gemacht, dieses instabile Produkt herzustellen.

$3\text{CaO}\cdot 16\text{Al}_2\text{O}_3$ und $3\text{SrO}\cdot 16\text{Al}_2\text{O}_3$

Aus den Pulverphotogrammen der Aluminate, die am reichsten an Tonerde waren, konnte geschlossen werden, daß sie die Struktur der sogenannten $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ haben und also hexagonal sind. Die Elementardimensionen haben sich als die folgenden herausgestellt: für das Calciumaluminat $a = 5,536 \text{ \AA}$, $c = 21,825 \text{ \AA}$ und für das Strontiumaluminat $a = 5,557 \text{ \AA}$, $c = 21,945 \text{ \AA}$. Die Pulverphotogrammdaten des Strontiumaluminats sind in der Tabelle 4 zusammengestellt.

Schon früher ist eine entsprechende Phase im $\text{BaO-Al}_2\text{O}_3$ -System gefunden worden. Ihre Elementardimensionen wurden zu $a = 5,577 \text{ \AA}$, $c = 22,67 \text{ \AA}$ bestimmt. Dieselbe Kristallart tritt auch in den Systemen $\text{SrO-Fe}_2\text{O}_3$, $\text{BaO-Fe}_2\text{O}_3$ und $\text{PbO-Fe}_2\text{O}_3$ auf. In allen diesen Kombinationen hat sich das Mengenverhältnis der beiden Komponenten in der Kristallart als etwa 1 : 5 herausgestellt.

Das Bleiferrit von diesem Typus wurde schon seit langem von G. AMINOFF¹⁾ als das Mineral Magnetoplumbit beschrieben. Nach

¹⁾ G. AMINOFF, Geol. Fören. Förhandl. Stockholm **47** (1925), 283.

Tabelle 4
Pulverphotogramme von $3\text{SrO} \cdot 16\text{Al}_2\text{O}_3$. Cr- K -Strahlung

J	$h k l$	$\sin^2 \Theta$		J	$h k l$	$\sin^2 \Theta$	
		beob.	ber.			beob.	ber.
s	104	0,0979	0,0998	ss	215	0,4630	0,4623
ss	106	0,1538	0,1541	s	2010	0,4970	0,4964
s	110	0,1694	0,1691	s	300	0,5081	0,5073
s	008	0,1732	0,1736	st	{ 217	{ 0,5291	{ 0,5273
s	112	0,1798	0,1799	st	{ 0014	{ 0,5523	{ 0,5312
st	107	0,1891	0,1892	st	{ 304	{ 0,5507	{ 0,5533
st	114	0,2120	0,2125	st	{ 2011	{ 0,6645	{ 0,6655
ss	200	0,2249	0,2254	s	218	0,5677	0,5681
ss	201	0,2288	0,2281	ss	1014	0,5865	0,5876
ss	202	0,2354	0,2362	s	219	0,6152	0,6141
s	203	0,2494	0,2498	s	2110	0,6645	0,6655
m	204	0,2704	0,2688	st	220	0,6762	0,6762
	0010	0,2710	0,2710	ss	2013	0,6835	0,6833
ss	109	0,2756	0,2760	s	2111	0,7227	0,7224
st	205	0,2931	0,2932	m	2014	0,7562	0,7566
st	206	0,3233	0,3230	s	314	0,7744	0,7760
ss	207	0,3595	0,3582	s	228	0,8496	0,8498
s	1011	0,3848	0,3843	ss	1116	0,8622	0,8629
ss	211	0,3960	0,3972	m	317	0,8659	0,8654
ss	208	0,3990	0,3990	ss	3012	0,8982	0,8977
ss	213	0,4197	0,4189	s	2016	0,9193	0,9192
ss	214	0,4380	0,4379	s	403	0,9263	0,9260
s	1110	0,4395	0,4401	s	1018	0,9343	0,9344
s	209	0,4455	0,4450	s	405	0,9705	0,9694

freundlicher Mitteilung von Herrn R. BLIX, der auf Veranlassung von Professor Dr. AMINOFF in seinem Institut dieses Mineral einer erneuten, sorgfältigen Analyse unterzogen hat, hat sich das Mengenverhältnis des Gesamtgehaltes seiner zweiseitigen zur Summe seiner dreiwertigen Oxyde als 1 : 5,2 herausgestellt.

Neuerdings haben C. A. BEEVERS und S. BROHULT¹⁾ gefunden, daß die β -Tonerde, die sich bei der Anwesenheit hinreichender Mengen Na_2O oder K_2O in einer Tonerdeschmelze bei der Erstarrung ausscheidet, nicht wie man früher geglaubt hat, nur eine Form von Al_2O_3 darstellt, sondern daß sie aus einer chemischen Verbindung $\text{Na}_2\text{O} \cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$ oder $\text{K}_2\text{O} \cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$ besteht. In ihren Elementarbereichen sollten 2 Alkali-, 22 Al- und 34 O-Atome vorhanden sein.

Auch in den entsprechenden Aluminaten und Ferriten zweiwertiger Metalle scheinen auf 2 Atome der letzteren etwa 22 Al-Atome zu kommen. Ist aber der Elementarbereich z. B. vom Calciumaluminat mit 2CaO und 11Al₂O₃ besetzt, so würden darin 35 O-Atome vorhanden sein. Sämtliche Röntgendiffraktionsdaten dieser Aluminate deuten

¹⁾ C. A. BEEVERS u. S. BROHULT, Z. Kristallogr. 95 (1936), 472.

indessen sehr entschieden darauf hin, daß die Raumgruppe dieser Kristallart D_{4h}^6 ist, die nur ebenzählige Punktlagen hat. Ein Ausweg aus dieser Schwierigkeit könnte die bei der Strukturbestimmung der Verbindung $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ von BÜSSEM und Eitel benutzte Annahme sein, daß der überzählige Sauerstoff in den Hohlräumen des Gitters in statistischer Verteilung eingelagert wäre. Eine andere Möglichkeit besteht hier wie im Falle des erwähnten Aluminats darin, daß die Aluminiumatome in Bruchteilen pro Elementarzelle im Gitter vorhanden sein könnten, so daß von den Punkten, die in den Verbindungen $\text{Na}_2\text{O} \cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$ und $\text{K}_2\text{O} \cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$ von Al-Atomen besetzt sind, in den Aluminaten der zweiseitigen Metalle nicht alle in Anspruch genommen sind. Die erste Alternative würde eine Besetzung des Elementarbereichs mit $\text{Ca}_2\text{Al}_{22}\text{O}_{35}$ bedeuten und also einer Formel $2\text{CaO} \cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$ entsprechen; im anderen Falle sollte der Elementarbereich eine Gruppe $\text{Ca}_2\text{Al}_{21\frac{1}{3}}\text{O}_{34}$ enthalten und die Formel demgemäß $3\text{CaO} \cdot 16\text{Al}_2\text{O}_3$ sein.

Bei einer Einlagerung des überzähligen Sauerstoffs in den Hohlräumen des Gitters würde die Dichte 3,51 betragen; wenn aber Al-Atome hier und dort auf ihren Plätzen fehlten, so daß ihre Zahl pro Elementarzelle durchschnittlich nur $21\frac{1}{3}$ betrüge, würde die Dichte 3,42 sein. Der Unterschied ist kaum groß genug, um eine Entscheidung zwischen den beiden Alternativen durch eine Dichtebestimmung zu ermöglichen, besonders weil es schwer zu sein scheint, das Calciumaluminat frei von anderen Phasen des Systems herzustellen. Bei dem Strontium- und dem Bariumaluminat sowie bei den entsprechenden Ferriten sind die Unterschiede zwischen den unter den beiden Voraussetzungen berechneten spezifischen Gewichten relativ noch kleiner als bei dem Calciumaluminat. Es dürfte deshalb kaum möglich sein, durch die Bestimmung ihrer Dichten die Frage ihrer Zusammensetzung zu lösen.

Das Ergebnis der oben erörterten, von Herrn R. BLIX ausgeführten Analyse des Magnetoplumbits spricht aber entschieden zugunsten der Formel $3\text{PbO} \cdot 16\text{Fe}_2\text{O}_3$, und macht daher analogerweise natürlich auch die Formeln $3\text{CaO} \cdot 16\text{Al}_2\text{O}_3$ und $3\text{SrO} \cdot 16\text{Al}_2\text{O}_3$ wahrscheinlich.

Für diese Formeln spricht auch die folgende Tatsache. Das Ion des Strontiums ist erheblich größer als das des Natriums, indem jenes einen Radius von etwa 1,2 Å und dieses einen von etwa 1,0 Å hat. Bei gleicher Atomzahl pro Elementarzelle sollten demgemäß die Gitterdimensionen des Strontium-

aluminats etwas größer als die des Natriumaluminats sein. Wenn nun die Anzahl der Sauerstoffatome pro Elementarbereich für die Natriumverbindung 34 und für die Strontiumverbindung 35 betragen würde, müßte a fortiori diese Phase jene an Gittergröße übertreffen. Es verhält sich aber umgekehrt. Die Gitterdimensionen des Natriumaluminats sind die größten. Nach BEEVERS und BROHULT betragen sie $a = 5,584 \text{ \AA}$, $c = 22,45 \text{ \AA}$, während die des Strontiumaluminats, wie erwähnt, $a = 5,557 \text{ \AA}$, $c = 21,945 \text{ \AA}$ sind. Dies kann kaum anders erklärt werden, als daß die Elementarzelle der Strontiumverbindung weniger Atome als die der Natriumverbindung enthält, und wenn der letzteren die Formel $\text{Na}_2\text{O} \cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$ zukommt, ist es daher wahrscheinlich, daß die letztere eine Zusammensetzung $3\text{SrO} \cdot 16\text{Al}_2\text{O}_3$ hat.

Durch Untersuchungen am Natriumaluminat sind während der letzten 10 Jahre mehrere Versuche gemacht worden, das Strukturproblem der β -Tonerde zu lösen, ohne daß es bisher völlig gelungen ist. Da die Metallatome des Bleiferrits die Röntgenstrahlen erheblich mehr als die des Natriumaluminats abbeugen, ist es möglich, daß eine gründliche Röntgenanalyse jener Verbindung endlich zum Ziele führen kann. Eine derartige Untersuchung ist im hiesigen Institute von V. ADELSKÖLD in Angriff genommen worden; es ist zu hoffen, daß es ihm bald gelingen wird, die Atomanordnung der β -Tonerdephasen festzustellen.

Zusammenfassung

Durch Röntgenuntersuchung der Systeme $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ und $\text{SrO-Al}_2\text{O}_3$ konnte festgestellt werden, daß in jenem System 5 und in diesem 4 intermediäre Kristallarten auftreten. Da jedes Strontiumaluminat in einem Calciumaluminat ein Gegenstück hat, sind die Systeme einander weitgehend analog.

3CaO·Al₂O₃ und **3SrO·Al₂O₃** haben einfach kubische Gitter mit den Würfelkanten 15,22 bzw. 15,79 Å. Die von STEELE und DAVEY ermittelte Struktur des Tricalciumaluminats hat eine zu kleine Elementarzelle und kann demgemäß nicht zutreffend sein.

12CaO·7Al₂O₃ ist, wie BÜSSEM und EITEL gefunden haben, raumzentriert kubisch. Die Würfelkante ist in völliger Übereinstimmung mit dem von ihnen angegebenen Wert zu 11,95 Å bestimmt worden. Es ist wahrscheinlich, daß die obige von BÜSSEM und EITEL auf Grund ihrer Strukturbestimmung ermittelte Formel zutreffend ist. Wenn aber die Punkte, die in ihrer Struktur als mit

Al-Atomen besetzt angenommen werden, tatsächlich nicht alle von solchen Atomen in Anspruch genommen werden, sondern wenn sie zu einer Zahl von $1\frac{1}{3}$ pro Elementarzelle frei sind und wenn die Zahl der O-Atome im Elementarkubus 64 ist, würde die Formel $9\text{CaO} \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3$ sein. Diese Formel kann nicht als ganz ausgeschlossen angesehen werden.

CaO·Al₂O₃ und **SrO·Al₂O₃** haben nach ihren Pulverphotogrammen zu urteilen eine niedrige Symmetrie. Ihre Gitterdimensionen konnten leider nicht festgestellt werden.

CaO·2Al₂O₃ und **SrO·2Al₂O₃** sind monoklin und ihre Elementarzellen sind durch die folgenden Größen definiert: $a = 12,82$, $b = 8,84$, $c = 5,42 \text{ \AA}$, $\beta = 107,8^\circ$ bzw. $a = 12,94$, $b = 9,00$, $c = 5,54 \text{ \AA}$, $\beta = 106,3^\circ$. Ihre Raumgruppe ist wahrscheinlich entweder C_{2h}^6 oder C_s^4 . Die Elementarzellen erinnern bezüglich ihrer Kantenlängen und Form gewissermaßen an die des Diopsids.

3CaO·16Al₂O₃ und **3SrO·16Al₂O₃** sind mit dem sogenannten $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ isomorph und haben die Gitterdimensionen $a = 5,536$, $c = 21,825 \text{ \AA}$, bzw. $a = 5,557$, $c = 21,945 \text{ \AA}$. In ihren Elementarbereichen sind wahrscheinlich im Durchschnitt $\frac{2}{3}$ der obigen Formeleinheiten, d. h. $\text{Ca}_2\text{Al}_{21\frac{1}{3}}\text{O}_{34}$ bzw. $\text{Sr}_2\text{Al}_{21\frac{1}{3}}\text{O}_{34}$, vorhanden.

Stockholms Högskola, Institut für allgemeine und anorganische Chemie, Juni 1937.

Bei der Redaktion eingegangen am 30. Juni 1937.

Einige neue Komplexverbindungen der Quecksilberhalogenide mit den Halogeniden der aliphatischen Amine

Von M. STRAUMANIS und A. CIRULIS

Frühere Untersuchungen

In unserer ersten Mitteilung haben wir die sogenannten „schmelzbaren Präzipitate“, dargestellt aus aliphatischen Aminen und Quecksilberhalogeniden, beschrieben¹⁾. Seit PARACELSUS’ Zeiten ist es aber bekannt, daß die Quecksilberhalogenide sich auch in den Halogeniden der Amine gut lösen: durch Auflösung von $HgCl_2$ in NH_4Cl und Verdunstung der Lösung, erhielt man z. B. ein Salz, das die Iatromediziner unter dem Namen „Sal sapientiae“ in die Medizin einführten.

In dieser Zeit wurde das $HgCl_2 \cdot 2NH_4Cl \cdot H_2O$ dargestellt, das von DAVY²⁾, SOUBEIRAN³⁾, WITTSTEIN⁴⁾ und anderen näher untersucht wurde. Später konnten von EDHEM-BEY⁵⁾, STRÖHMHOLM⁶⁾, RÄY⁷⁾, MEERBURG⁸⁾, HOLMES⁹⁾ und manchen anderen Autoren noch 8 neue Doppelhalogenide des $HgCl_2$ mit NH_4Cl gefunden werden.

Wählt man aber statt des Ammoniaks andere aliphatische Amine, so ist die Zahl der bekannten Verbindungen wesentlich kleiner. Von den Doppelsalzen des $CH_3NH_2 \cdot HCl$ mit $HgCl_2$, sind z. B. nur 3, die von TOPSÖE¹⁰⁾ erhaltenen Verbindungen bekannt: $HgCl_2 \cdot 2(CH_3NH_2 \cdot HCl)$, $HgCl_2 \cdot CH_3NH_2 \cdot HCl$ und $2HgCl_2 \cdot CH_3NH_2 \cdot HCl$. Mit dem Äthylaminchlorhydrat als Bestandteil findet man ebenfalls nur 3

¹⁾ M. STRAUMANIS u. A. CIRULIS, Z. anorg. u. allg. Chem. **230** (1936), 65.

²⁾ J. DAVY, Phil. Trans. **112** (1822), 359.

³⁾ E. SOUBEIRAN, Journ. Pharm. **12** (1827), 184.

⁴⁾ G. C. WITTSTEIN, Repert. Pharm. **57** (1836).

⁵⁾ H. EDHEM-BEY, Dissert. Bern **21** (1885).

⁶⁾ D. STRÖHMHOLM, Journ. prakt. Chem. [2] **66** (1902), 441, 518.

⁷⁾ P. C. RÄY, Proc. chem. Soc. **18** (1902), 85.

⁸⁾ P. A. MEERBURG, Chem. Weekbl. **5** (1908), 429; Z. anorg. Chem. **59** (1908), 138.

⁹⁾ J. D. HOLMES, Chem. News. **5** (1862), 351.

¹⁰⁾ H. TOPSÖE, Danske Vidensk. Selsk. Forh. **249** (1882).

von WURTZ¹⁾ und TOPSÖE²⁾ beschriebene Salze: $\text{HgCl}_2 \cdot 2(\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2 \cdot \text{HCl})$, $2\text{HgCl}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2 \cdot \text{HCl}$ und $5\text{HgCl}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2 \cdot \text{HCl}$.

Mit HgBr_2 als Bestandteil sind von RÄY³⁾: $\text{HgBr}_2 \cdot \text{NH}_4\text{Br}$, $\text{HgBr}_2 \cdot 2\text{NH}_4\text{Br}$ und $2\text{HgBr}_2 \cdot \text{NH}_4\text{Br}$, und von DEHN⁴⁾: $\text{HgBr}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2 \cdot \text{HBr}$ beschrieben worden. Von den entsprechenden Jodiden sind die Salze $\text{HgJ}_2 \cdot \text{NH}_4\text{J} \cdot \text{H}_2\text{O}$, $2\text{HgJ}_2 \cdot \text{NH}_4\text{J}$, $\text{HgJ}_2 \cdot 2\text{NH}_4\text{J}$, $\text{HgJ}_2 \cdot 2\text{NH}_4\text{J} \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{HgJ}_2 \cdot \text{CH}_3\text{NH}_2 \cdot \text{HJ}$ und $\text{HgJ}_2 \cdot 2(\text{CH}_3\text{NH}_2 \cdot \text{HJ})$, durch BOULLAY⁵⁾, DUBOIN⁶⁾, HAJNÓCI und LÖW⁷⁾, DEVILLE und TROOST⁸⁾, LONGI und MAZZOLINO⁹⁾, FRANÇOIS¹⁰⁾, DEHN⁴⁾ u. a. dargestellt, bekannt.

Außer diesen Verbindungen findet man noch folgende gemischte Doppelsalze beschrieben: $2\text{HgCl}_2 \cdot \text{NH}_4\text{Br}$ ³⁾, $\text{HgBr}_2 \cdot \text{NH}_4\text{Cl}$ ¹¹⁾, $2\text{HgBr}_2 \cdot \text{NH}_4\text{Cl}$ ³⁾, $\text{HgBr}_2 \cdot 3\text{NH}_4\text{Cl}$ ¹¹⁾, $\text{HgBr}_2 \cdot 2\text{NH}_4\text{Cl} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ¹³⁾, $\text{HgJ}_2 \cdot 2(\text{CH}_3\text{NH}_2 \cdot \text{HCl})$ ¹⁰⁾, $\text{HgJ}_2 \cdot 2\text{NH}_4\text{Br}$ ¹²⁾ und $2\text{HgJ}_2 \cdot 3\text{NH}_4\text{Br}$ ¹²⁾.

In vorliegender Arbeit sollen nun ähnliche Doppelsalze, insbesondere die nicht bekannten und die der gemischten Art näher untersucht werden.

Eigene Untersuchung

RÄY, TOPSÖE und EDHEM-BEY stellten die Verbindungen dar, indem sie ihre Bestandteile in Wasser lösten und dann die gebildeten Verbindungen zur Kristallisation brachten. Es erwies sich aber, daß dieses Verfahren unbequem ist, da die Salze zusammen mit Wasser kristallisieren, das dann schwer zu entfernen ist und bei der Analyse der Verbindungen stört. Daher wurden die Doppelsalze möglichst aus nichtwässrigen Lösungen kristallisiert: die Jodide aus absolutem Alkohol, die Bromide und Chloride aus Methyl- oder Äthylalkohol. Die Salze mit Äthylendiamin konnten wegen des Äthylendiamins nicht

¹⁾ A. WURTZ, Ann. chim. phys. [3] **30** (1850), 481.

²⁾ H. TOPSÖE, Danske Vidensk. Selsk. Forh. **55** (1882), 263; Ber. Wiener Akad. [2], **73** (1876), 96.

³⁾ P. C. RÄY, Journ. chem. Soc. **81** (1902), 648.

⁴⁾ W. M. DEHN, Journ. Am. chem. Soc. **34** (1912), 288.

⁵⁾ P. BOULLAY, Ann. chim. phys. [2], **34** (1827), 345.

⁶⁾ A. G. DUBOIN, Ann. chim. phys. [8], **16** (1909), 261; Compt. rend. **141** (1905), 385, 1015.

⁷⁾ S. HAJNÓCI u. M. LÖW, Magyar Chemiai Folioirat **17** (1911), 87.

⁸⁾ H. ST. C. DEVILLE u. L. TROOST, J. B. **43** (1866).

⁹⁾ A. LONGI u. G. MAZZOLINO, Gazz. chim. ital. **26** (1896), 277.

¹⁰⁾ M. FRANÇOIS, Compt. rend. **140** (1905), 1697.

¹¹⁾ H. EDHEM-BEY, l. c.

¹²⁾ H. GROSSMANN, Ber. **36** (1903), 1602.

¹³⁾ J. THOMSON u. P. BLOXAM, Journ. chem. Soc. **41** (1882), 380.

aus alkoholischen Lösungen, der geringen Löslichkeit wegen, gewonnen werden. Sie wurden daher aus Wasser kristallisiert, das später durch Trocknen der Salze bei 120° möglichst zu entfernen versucht wurde.

Zur Darstellung der Verbindungen kam die berechnete Zahl von Molen des Hg-Halogenides in die ebenfalls berechnete Menge des gelösten und konzentrierten Aminhalogenides zur Lösung. Gewöhnlich erfolgt eine heftige Reaktion mit Wärmeentwicklung, so daß die Flüssigkeit zu sieden beginnt. Nach dem Abkühlen kristallisiert das entsprechende Doppelsalz. In den Fällen, wo das Auflösen des festen Quecksilberhalogenides langsam erfolgte, mußte erwärmt werden. Auf diese Weise wurden folgende neue Verbindungen, hier als Komplexverbindungen formuliert, hergestellt:

Mit der Koordinationszahl 3:

1. $(C_2H_5NH_3) [HgCl_3]$	2. $(NH_4) \left[Hg \begin{smallmatrix} Cl_2 \\ Br \end{smallmatrix} \right]$	3. $(CH_3NH_3) \left[Hg \begin{smallmatrix} Cl_2 \\ Br \end{smallmatrix} \right]$
4. $(C_2H_5NH_3) \left[Hg \begin{smallmatrix} Cl_2 \\ Br \end{smallmatrix} \right]$	5. $(CH_3NH_3) \left[Hg \begin{smallmatrix} Cl_2 \\ J \end{smallmatrix} \right]$	6. $(C_2H_5NH_3) \left[Hg \begin{smallmatrix} Cl_2 \\ J \end{smallmatrix} \right]$
7. $(CH_3NH_3) \left[Hg \begin{smallmatrix} Cl \\ Br_2 \end{smallmatrix} \right]$	8. $(C_2H_5NH_3) \left[Hg \begin{smallmatrix} Cl \\ Br_2 \end{smallmatrix} \right]$	9. $(CH_3NH_3) [HgBr_3]$
10. $(CH_3NH_3) \left[Hg \begin{smallmatrix} Br_2 \\ J \end{smallmatrix} \right]$	11. $(C_2H_5NH_3) \left[Hg \begin{smallmatrix} Br_2 \\ J \end{smallmatrix} \right]$	12. $(C_2H_5NH_3) \left[Hg \begin{smallmatrix} Br \\ J_2 \end{smallmatrix} \right]$

Mit der Koordinationszahl 4:

13. $(CH_2 \cdot NH_3) [HgCl_4]$	14. $(CH_3NH_3)_2 \left[Hg \begin{smallmatrix} Cl_2 \\ Br_2 \end{smallmatrix} \right]$	15. $(C_2H_5NH_3)_2 \left[Hg \begin{smallmatrix} Cl_2 \\ Br_2 \end{smallmatrix} \right]$
16. $(CH_2 \cdot NH_3) \left[Hg \begin{smallmatrix} Cl_2 \\ Br_2 \end{smallmatrix} \right]$	17. $(C_2H_5NH_3)_2 \left[Hg \begin{smallmatrix} Cl_2 \\ J_2 \end{smallmatrix} \right]$	18. $(CH_3NH_3)_2 [HgBr_4]$
19. $(C_2H_5NH_3)_2 [HgBr_4]$	20. $(CH_3NH_3)_2 \left[Hg \begin{smallmatrix} Br_2 \\ J_2 \end{smallmatrix} \right]$	21. $(C_2H_5NH_3)_2 \left[Hg \begin{smallmatrix} Br_2 \\ J_2 \end{smallmatrix} \right]$
22. $(C_2H_5NH_3)_2 [HgJ_4]$	23. $(CH_2 \cdot NH_3) [HgJ_4]$	

Zweikernige Verbindungen mit den Koordinationszahlen 3 und 4:

24. $(C_2H_5NH_3) \left[Hg_2 \begin{smallmatrix} Cl_4 \\ Br \end{smallmatrix} \right]$	25. $(CH_3NH_3) \left[Hg_2 \begin{smallmatrix} Cl \\ Br_4 \end{smallmatrix} \right]$	26. $(C_2H_5NH_3) \left[Hg_2 \begin{smallmatrix} Cl \\ Br_4 \end{smallmatrix} \right]$
27. $(C_2H_5NH_3) [Hg_2Br_5]$	28. $(CH_3NH_3) \left[Hg_2 \begin{smallmatrix} Br_4 \\ J \end{smallmatrix} \right]$	29. $(C_2H_5NH_3) \left[Hg_2 \begin{smallmatrix} Br_4 \\ J \end{smallmatrix} \right]$

Mit der Koordinationszahl 6:

30. $(CH_2NH_3)_2 \left[Hg \begin{smallmatrix} Cl_4 \\ Br_2 \end{smallmatrix} \right]$	31. $(CH_2NH_3)_2 \left[Hg \begin{smallmatrix} Cl_2 \\ Br_4 \end{smallmatrix} \right]$	32. $(CH_2NH_3)_2 \left[Hg \begin{smallmatrix} Br_4 \\ J_2 \end{smallmatrix} \right]$
-----------------------------------------------------------------------------------------	-----------------------------------------------------------------------------------------	----------------------------------------------------------------------------------------

Alle diese Verbindungen sind, mit Ausnahme einiger Jodide, die gelblich gefärbt sind, farblose Kristalle. Die Jodide sind schwach lichtempfindlich, in der Sonne werden sie gelblich bis braun. Die reinen Jodide lösen sich leicht in Alkohol, Äther und Aceton. Enthalten sie aber noch Brom und Chlor, so vermindert sich ihre Löslichkeit.

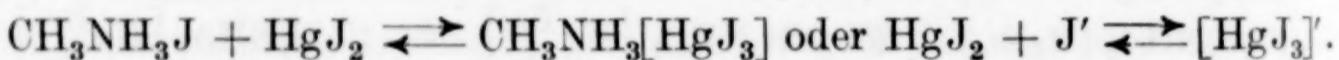
Von Wasser werden die meisten sofort zersetzt. Die Bromide lösen sich gut in Alkohol und Wasser, der Chlorgehalt vermindert ebenfalls ihre Löslichkeit. Die reinen Chloride lösen sich in Alkohol verhältnismäßig schwer. Allgemein sind in Alkohol nur diejenigen Komplexe leicht löslich, deren Aminhalogenide sich leicht in Alkohol lösen. Die Verbindungen mit Äthylendiamin lösen sich nur im Wasser.

Die Jodide und Bromide besitzen scharfe Schmelzpunkte, weniger scharfe haben die chlorhaltigen Verbindungen. Höhere Schmelzpunkte kommen denen mit Äthylendiamin zu. Irgendeine Gesetzmäßigkeit in den Schmelzpunkten der hergestellten Verbindungen konnte nicht gefunden werden.

Konstitution, Eigenschaften und Analyse der Verbindungen

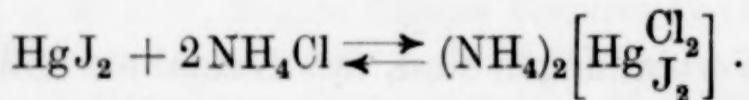
Die ersten Autoren, welche Verbindungen der obigen Art hergestellt hatten, sahen sie als Doppelsalze, der allgemeinen Formel $HgX_2 \cdot n AmY$ entsprechend, an. WERNER konnte aber zeigen, daß es viel bequemer ist, ähnliche Salze als Komplexverbindungen, wie schon oben formuliert, anzusehen. Alle Eigenschaften der Verbindungen lassen sich auf diese Art viel besser als früher erklären. In vorliegendem Fall sind sämtliche Salze Mercuroate, deren Zentralion (Hg^{++}) sich im Anion befindet. Die Beständigkeit dieses Ions bestimmt deshalb auch die Beständigkeit des ganzen Komplexes.

Die reinen Halogenverbindungen bilden sich leicht, indem man z. B. HgJ_2 in sehr konzentriertem CH_3NH_3J löst:



Werden die gebildeten Kristalle oder ihre Lösung mit Wasser behandelt, so scheidet sich sofort rotes oder gelbes HgJ_2 aus. Wird auf die obige Reaktion das Massenwirkungsgesetz angewandt, so läßt sich die erhaltene Gleichgewichtskonstante nach LE BLANC und NOYES¹⁾, ABEGG²⁾ und SHERRILL³⁾ als Beständigkeitskonstante des Komplexes ansehen.

Das Quecksilber als Zentralion besitzt am häufigsten die Koordinationszahl 3 oder 4. Als Beispiel mit letzterer Zahl sei hier die Bildung eines gemischten Salzes angeführt:



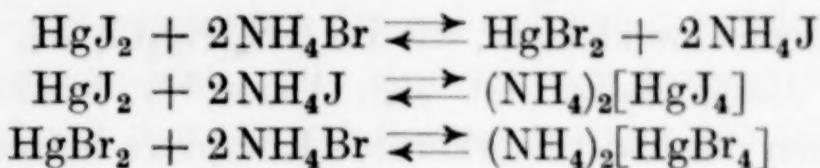
¹⁾ M. LE BLANC u. A. NOYES, Z. phys. Chem. 6 (1890), 389.

²⁾ R. ABEGG, Z. Elektrochem. 8 (1902), 688.

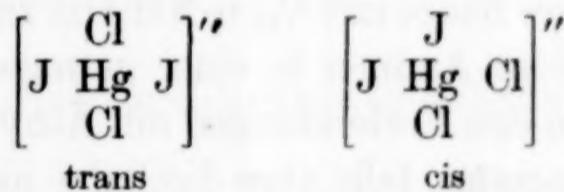
³⁾ M. SHERRILL, Z. Elektrochem. 9 (1903), 549; Z. phys. Chem. 43 (1903), 705; 47 (1904), 103.

In bezug auf Wasser verhält sich diese Verbindung ganz ebenso, wie das eben beschriebene $(\text{CH}_3\text{NH}_3)[\text{HgJ}_3]$.

Nach WELLS¹⁾ und FULDA²⁾ können in den Lösungen tatsächlich solche Anionen nachgewiesen werden. Es erfolgen aber bei deren Bildung noch manche Nebenreaktionen, z. B.:



Neben $[\text{Hg} \begin{smallmatrix} \text{Br}_2 \\ \text{J}_2 \end{smallmatrix}]''$ entstehen also noch in geringen Mengen $[\text{HgJ}_4]''$ und $[\text{HgBr}_4]''$. Dieser Umtausch und die Bildung zweier einheitlicher Ionen, statt eines gemischten, erfolgt um so leichter, je schwerer das Halogenion des Amins ist. Die Reaktion $\text{HgJ}_2 + 2\text{Br}' \rightleftharpoons [\text{Hg} \begin{smallmatrix} \text{Br}_2 \\ \text{J}_2 \end{smallmatrix}]''$ führt hauptsächlich zum gemischten Ion, aber die Reaktion $\text{HgBr}_2 + 2\text{J}' \rightleftharpoons [\text{Hg} \begin{smallmatrix} \text{Br}_2 \\ \text{J}_2 \end{smallmatrix}]''$ verläuft durchaus nicht so glatt, da die Bildung zweier einfacher komplexer Ionen bevorzugt wird. Dieses Verhalten führte uns auf den Gedanken, daß die beiden, eben genannten gemischten Ionen, doch nicht ganz gleich sein müßten, daß hier ein Fall der Stereoisomerie vorliegen könnte. Wenn sich nach WERNER die 4 Liganden in einer Ebene befinden, so wären folgende Fälle möglich:



Es wurde versucht, am Beispiel des $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2[\text{Hg} \begin{smallmatrix} \text{Br}_2 \\ \text{J}_2 \end{smallmatrix}]$ und des $(\text{NH}_4)_2[\text{Hg} \begin{smallmatrix} \text{Cl}_2 \\ \text{Br}_2 \end{smallmatrix}]$ diesen Fall der Stereoisomerie zu realisieren. Tatsächlich erhielt man 2 Verbindungen, deren Schmelzpunkte sich um 6–10° unterscheiden, je nach dem, ob das zuerst erwähnte Salz aus einer Lösung von HgJ_2 in $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Br}$ oder aus einer Lösung von HgBr_2 in $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{J}$ auskristallisierte. (Aus alkoholischer Methylamin-jodhydratlösung scheidet sich HgJ_2 beim Hinzufügen von HgBr_2 nicht aus.) Die Zusammensetzung der Kristalle war in beiden Fällen dieselbe. Aus absolutem Alkohol mehrfach umkristallisiert, näherten sich jedoch die Schmelzpunkte beider Verbindungen immer mehr.

¹⁾ H. WELLS, Z. anorg. Chem. 2 (1892), 402.

²⁾ FULDA, Dissertation, Breslau 1904.

Es ist möglich, daß ein Gleichgewicht zwischen beiden Formen herrscht, wobei die unbeständigere zuletzt in die beständigere übergeht. Auch röntgenographisch konnte kein Unterschied beider Salze festgestellt werden.

Außer den Verbindungen mit der Koordinationszahl 3 und 4 kommt aber noch eine kleinere, wie im $\text{NH}_4[\text{Hg}_2\text{Cl}_4\text{Br}]$, vor. Mit der Konstitution dieser Salze hat sich VARET^{1,2)} beschäftigt. Nach WERNER können diese als mehrkernige Komplexe betrachtet werden, z. B.: $2 \text{HgCl}_2 \cdot \text{NH}_4\text{Br}$ kann als $\text{NH}_4\left[\text{ClHgBrHgCl}\right]$ oder als $\text{NH}_4\left[\text{ClHgBrClHgCl}\right]$ angesehen werden. Es wird hier also die freie koordinative Stelle im HgCl_2 durch $[\text{BrHgCl}]'$ oder im $[\text{HgCl}]'$ durch $[\text{BrHgCl}]''$ ersetzt, je nachdem, ob man eine einfache oder eine Doppelbrücke annimmt.

In den Verbindungen mit Äthylendiamin erreichte das Zentralion Hg^{++} die Koordinationszahl 6, so im $\left(\text{CH}_2\text{NH}_3\right)_2\left[\text{HgBr}_4\text{Cl}_2\right]$.

Das Quecksilber wurde in den Verbindungen als $[\text{Cu}(\text{en})_2][\text{HgJ}_4]$ nach SPACU³⁾ bestimmt. Die flüchtigen Amine wurden in Gegenwart von K_2S und NaOH in eine bestimmte Menge von Salzsäure destilliert und der Überschuß der Säure mit $1/10$ n- NH_4OH zurücktitriert. Daraus ließ sich der Gehalt an Aminen in einer gewogenen Menge des Präparats berechnen. In den Verbindungen mit Äthylendiamin wurde der Stickstoff nach KJELDAHL, falls aber die Salze nicht zersetzt wurden, so nach DUMAS bestimmt. Die Präparate, die gleichzeitig zwei Halogene enthielten, außer wenn Chlor und Brom zusammen auftrat, wurden in Wasser gelöst, gekocht, das ausgeschiedene HgJ_2 abfiltriert und das Chlor oder Brom als Ag-Niederschläge gewogen. War Jod allein vorhanden, oder Chlor mit Brom zusammen, so wurden die Halogene nicht bestimmt, da die Analysen ungenau ausfallen.

Die Herstellung und die Eigenschaften der neuen Verbindungen soll nun weiter unten beschrieben werden. Die Benennungen sind in Übereinstimmung mit der WERNER'schen Nomenklatur.

¹⁾ R. ABEGG, Handbuch der anorg. Chem. 2 (1905), 656.

²⁾ M. R. VARET, Compt. rend. 121, 345, 398, 490; Ann. chim. phys. [7], 8 (1896), 240.

³⁾ G. SPACU u. G. SUCIU, Z. analyt. Chem. 77 (1929), 334.

1. Äthylamin-trichloro-mercuroat: $(C_2H_5NH_3)[HgCl_3]$

In 10 cm³ CH₃OH wurden zuerst 10 g C₂H₅NH₂·HCl, dann allmählich 33,3 g HgCl₂ unter Erwärmen gelöst. Beim Erkalten kristallisieren feine farblosen Kristalle. Ausbeute: 38 g. Schmelzpunkt 125—126°. Die Kristalle sind besser in CH₃OH als in Wasser löslich. Im Wasser bildet sich ein Niederschlag, der wahrscheinlich aus dem kristallwasserhaltigen Salz besteht. Die Analyse der wasserfreien Verbindung stimmte gut mit der aus der Formel berechneten überein:

HgCl ₂ ·C ₂ H ₅ NH ₂ ·HCl	Ber. Hg 56,80%	C ₂ H ₅ NH ₂ 12,78%	Cl 30,14%
	Gef. „ 57,17%	„ 12,44%	„ 30,15%

2. Ammonium-dichloro-bromo-mercuroat: $NH_4[Hg\frac{Cl_2}{Br}]$

Diese Verbindung lässt sich ebenfalls am besten aus einer heißen alkoholischen Lösung kristallisieren. Wird sie aus Wasser kristallisiert, so erschwert das Kristallisierungswasser die Bestimmung der Formel erheblich. Ausgangsstoffe: 5 g NH₄Br, 13,5 g HgCl₂, 20 cm³ abs. C₂H₅OH. Feine farblose Kristalle, 10 g. Schmelzpunkt 124—128°.

HgCl ₂ ·NH ₄ Br	Ber. Hg 54,29%	NH ₃ 4,63%
	Gef. „ 54,56, 54,35%	„ 4,27, 4,51%

Auf dieselbe Weise konnte auch die von THOMSON beschriebene Verbindung $(NH_4)_2[Hg\frac{Cl_2}{Br_2}]$ leicht hergestellt werden (20 g NH₄Br, 27,6 g HgCl₂, 30 cm³ abs. C₂H₅OH).

3. Methylamin-dichloro-bromo-mercuroat: $(CH_3NH_3)[Hg\frac{Cl_2}{Br}]$

Ausgangsstoffe: 10 g CH₃NH₂·HBr, 24,2 g HgCl₂, 20 cm³ CH₃OH. Ausbeute an farblosen Kristallen: 25 g. Schmelzpunkt 214°.

HgCl ₂ ·CH ₃ NH ₂ ·HBr	Ber. Hg 52,29%	CH ₃ NH ₂ 8,11%
	Gef. „ 52,56%	„ 8,25%

4. Äthylamin-dichloro-bromo-mercuroat: $(C_2H_5NH_3)[Hg\frac{Cl_2}{Br}]$

Ausgangsstoffe: 10 g C₂H₅NH₂·HBr, 21,5 g HgCl₂, 20 cm³ CH₃OH. Ausbeute: 20 g an farblosen Kristallen. Schmelzpunkt 104°.

HgCl ₂ ·C ₂ H ₅ NH ₂ ·HBr	Ber. Hg 50,44%	C ₂ H ₅ NH ₂ 11,35%
	Gef. „ 50,72%	„ 11,54%

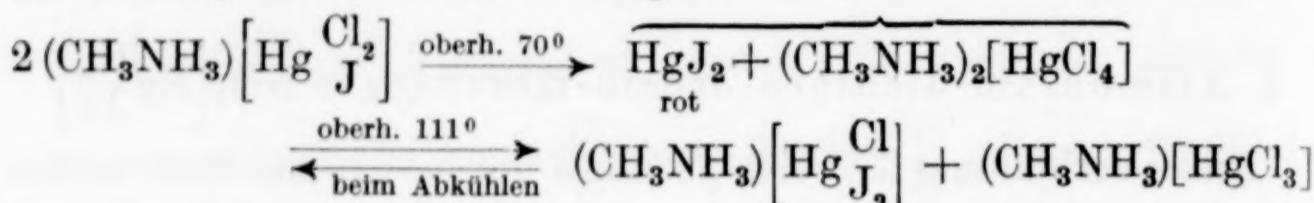
5. Methylamin-dichloro-jodo-mercuroat: $(CH_3NH_3)[Hg\frac{Cl_2}{J}]$

Ausgangsstoffe: 5 g CH₃NH₂·HJ, 8,5 g HgCl₂, 5 cm³ abs. C₂H₅OH. Die beim Abkühlen ausgeschiedenen schönen, farblosen

Plättchen wurden mit Äther gewaschen und bei $\sim 50^\circ$ getrocknet. Ausbeute: 10 g. Schmelzpunkt 111° (unter Zersetzung). An der Luft werden die feuchten Kristalle rosa, da sich HgJ_2 bildet.

$\text{HgCl}_2 \cdot \text{CH}_3\text{NH}_2 \cdot \text{HJ}$	Ber. Hg 46,47%	CH_3NH_2 7,21%	Cl 16,43%
	Gef. „ 46,33%	„ 7,26%	„ 16,58%

Wird die Verbindung erwärmt, so wird sie bei etwa 70° rot (Zersetzung und Bildung von HgJ_2). Bei 111° schmilzt sie zu einer gelblichen Flüssigkeit, wobei das HgJ_2 sich auflöst. Beim Abkühlen der Schmelze kristallisiert rotes HgJ_2 aus. Es ist sehr möglich, daß sich hierbei folgende Reaktionen abspielen:



Die Verbindung von FRANÇOIS¹⁾ $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2\left[\text{Hg} \begin{smallmatrix} \text{Cl}_2 \\ \text{J}_2 \end{smallmatrix}\right]$ konnte auf dieselbe Weise dargestellt werden. (10 g $\text{CH}_3\text{NH}_2 \cdot \text{HJ} + 8,5$ g HgCl_2 , 10 cm³ abs. $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$.) Aus Alkohol 2mal umkristallisiert (farblose Plättchen), zeigte sie einen Schmelzpunkt von 149° , während die von FRANÇOIS hergestellte einen solchen von 139° besaß. Wir stellten die Verbindung nach der Vorschrift von FRANÇOIS dar, reinigten sie durch Umkristallisieren und fanden dann ebenfalls einen Schmelzpunkt von 149° .

6. Äthylamin-dichloro-jodo-mercuroat: $(\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3)\left[\text{Hg} \begin{smallmatrix} \text{Cl}_2 \\ \text{J}_2 \end{smallmatrix}\right]$

Ausgangsverbindungen: 5 g $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2 \cdot \text{HJ}$, 8 g HgCl_2 , 5 cm³ abs. $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$. Die nach dem Abkühlen ausgeschiedenen Kristalle wurden mit Äther gewaschen und bei Zimmertemperatur getrocknet. Farblose Plättchen mit dem Schmelzpunkt 113° . Beim Erwärmen werden die Kristalle nicht rot, aber schmelzen zu einer gelblichen Flüssigkeit. Mit Wasser bildet die Verbindung sofort HgJ_2 .

$\text{HgCl}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2 \cdot \text{HJ}$	Ber. Hg 45,11%	$\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$ 10,15%	Cl 15,95%
	Gef. „ 45,50%	„ 10,30%	„ 16,39%

7. Methylamin-chloro-dibromo-mercuroat: $(\text{CH}_3\text{NH}_3)\left[\text{Hg} \begin{smallmatrix} \text{Cl} \\ \text{Br}_2 \end{smallmatrix}\right]$

Ausgangsstoffe: 5 g $\text{CH}_3\text{NH}_2 \cdot \text{HCl}$, 10 cm³ CH_3OH und 27 g HgBr_2 . Nach dem Abkühlen farblose Kristalle, die nicht umkristallisiert werden können, da $\text{CH}_3\text{NH}_2 \cdot \text{HCl}$ in der Lösung bleibt. Ausbeute: 30 g. Schmelzpunkt 197° .

¹⁾ M. FRANÇOIS, l. c.

Die Verbindung ist gut in Wasser löslich. Mit NaOH entstehen weiße Präzipitate.

$\text{HgBr}_2 \cdot \text{CH}_3\text{NH}_2 \cdot \text{HCl}$	Ber. Hg 46,87%	CH_3NH_2 7,28%
	Gef. „ 46,18, 46,87%	„ 7,35, 7,22%

8. Äthylamin-chloro-dibromo-mercuroat: $(\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3)[\text{HgBr}_2\text{Cl}]$

Ausgangsverbindungen: 2 g $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2 \cdot \text{HCl}$, 4 cm³ CH_3OH , dann 8 g HgBr_2 . Ausbeute an weißen Kristallen: 4 g. In Wasser löslich. Schmelzpunkt 95°.

$\text{HgBr}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2 \cdot \text{HCl}$	Ber. Hg 45,38%	$\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$ 10,21%
	Gef. „ 45,21%	„ 10,52%

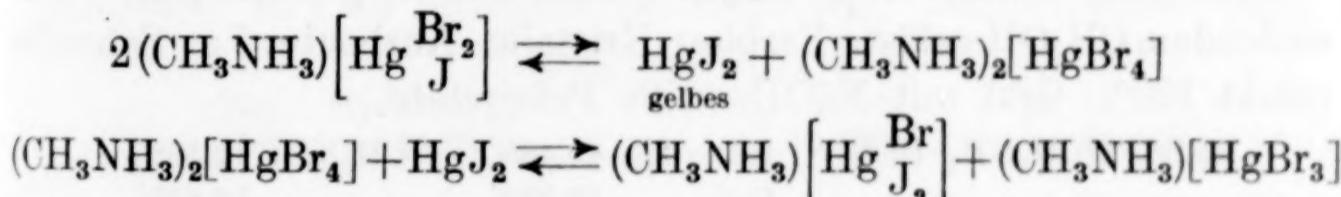
9. Methylamin-tribromo-mercuroat: $(\text{CH}_3\text{NH}_3)[\text{HgBr}_3]$

Ausgangsstoffe: 3 g $\text{CH}_3\text{NH}_2 \cdot \text{HBr}$, 5 cm³ CH_3OH , 9,6 g HgBr_2 . Beim Abkühlen feine weiße Kriställchen, in Wasser löslich. Ausbeute: 7 g. Schmelzpunkt 186°.

$\text{HgBr}_2 \cdot \text{CH}_3\text{NH}_2 \cdot \text{HBr}$	Ber. Hg 42,45%	CH_3NH_2 6,58%	Br 50,76%
	Gef. „ 42,79%	„ 6,39%	„ 50,92%

10. Methylamin-dibromo-jodo-mercuroat: $(\text{CH}_3\text{NH}_3)[\text{HgBr}_2\text{J}_2]$

Die in einer Reibschale zerriebene Mischung von 5 g $\text{CH}_3\text{NH}_2 \cdot \text{HJ}$ und 11,4 g HgBr_2 wird in 5 cm³ heißem abs. $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ gelöst. Beim Erkalten erhält man feine blaßgelbe Kristalle, die an der Luft rot werden (HgJ_2). Ausbeute: 7 g. Beim Schmelzpunkt 144° zersetzt sich das Präparat, indem sich gelbes HgJ_2 ausscheidet:



Es scheidet sich gelbes HgJ_2 aus, weil die Zersetzung oberhalb des Umwandlungspunktes des HgJ_2 (126°) stattfindet.

$\text{HgBr}_2 \cdot \text{CH}_3\text{NH}_2 \cdot \text{HJ}$	Ber. Hg 38,61%	CH_3NH_2 6,00%	Br 30,76%
	Gef. „ 38,75%	„ 5,86%	„ 30,86%

11. Äthylamin-dibromo-jodo-mercuroat: $(\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3)[\text{HgBr}_2\text{J}_2]$

Ausgangsstoffe: 5 g $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2 \cdot \text{HJ}$, 5 cm³ abs. $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, 10 g HgBr_2 . Gelbe Plättchen, 7 g. Schmelzpunkt 104°.

$\text{HgBr}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2 \cdot \text{HJ}$		
Ber. Hg 37,60%	$\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$ 8,46%	Br 29,95%
Gef. „ 37,75, 37,71%	„ 8,69%	„ 30,28%

12. Äthylamin-bromo-dijodo-mercuroat: $(C_2H_5NH_3)\left[Hg\frac{Br}{J_2}\right]$

Zur Darstellung dieser Verbindung wurden 3 g $C_2H_5NH_2 \cdot HBr$, 5 cm³ CH_3OH und 5,5 g HgJ_2 gebraucht. Nach dem Abkühlen scheiden sich gelbe Kristalle neben überschüssigem HgJ_2 aus. Ausbeute: 5 g. Schmelzpunkt des umkristallisierten Präparats 69°.

$HgJ_2 \cdot C_2H_5NH_2 \cdot HBr$		
Ber. Hg 34,55%	$C_2H_5NH_2$ 7,76%	Br 13,77%
Gef. „ 34,97, 34,39%	„ 8,13%	„ 13,65%

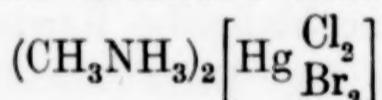
13. Äthylendiamin-tetrachloro-mercuroat: $\left(\begin{smallmatrix} CH_2NH_3 \\ | \\ CH_2NH_3 \end{smallmatrix}\right)[HgCl_4]$

Ausgangsstoffe: 5 g en 2HCl, 10,2 g $HgCl_2$, 10 cm³ Wasser. Ausbeute: 10 g. Schmelzpunkt ~ 270°, wobei das Präparat schwarz wird. Die Kristalle wurden bei 120° getrocknet und analysiert.

$HgCl_2 \cdot en \cdot 2HCl$	Ber. Hg 49,58%	en 14,88%	Cl 35,04%
	Gef. „ 50,01%	„ 14,15%	„ 35,42%

Die Verbindung $\left(\begin{smallmatrix} CH_2NH_3 \\ | \\ CH_2NH_3 \end{smallmatrix}\right)_2[HgCl_6]$ ist schon früher von SCHNEIDER¹⁾ dargestellt worden.

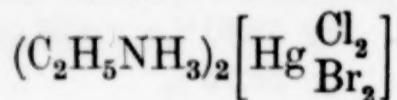
14. Di-methylamin-dichloro-dibromo-mercuroat:



Ausgangsstoffe: 3,7 g $CH_3NH_2 \cdot HCl$ und 10 g $HgBr_2$ in 5 cm³ siedendem CH_3OH gelöst. Farblose Kristalle. Ausbeute: 7 g. Schmelzpunkt 120°. Gibt mit NaOH weiße Präzipitate.

$HgBr_2 \cdot 2(CH_3NH_2 \cdot HCl)$	Ber. Hg 40,48%	CH_3NH_2 12,56%
	Gef. „ 40,33%	„ 12,85%

15. Di-äthylamin-dichloro-dibromo-mercuroat:

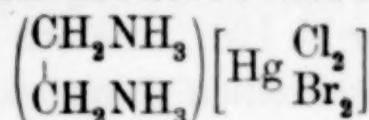


Ausgangsverbindungen: 4 g $C_2H_5NH_2 \cdot HCl$, 9 g $HgBr_2$, 5 cm³ CH_3OH . Ausbeute an farblosen Kristallplättchen: 5 g. Leicht löslich in Alkohol und Wasser. Schmelzpunkt 120°.

$HgBr_2 \cdot 2(C_2H_5NH_2 \cdot HCl)$	Ber. Hg 38,31%	$C_2H_5NH_2$ 17,24%
	Gef. „ 38,59%	„ 17,34%

¹⁾ P. SCHNEIDER, Ber. 28 (1895), 3073.

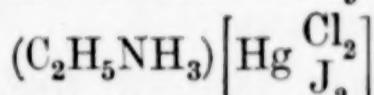
16. Äthylendiamin-dichloro-dibromo-mercuroat:



Ausgangsstoffe: 10 g en 2 HBr, 12 g HgCl_2 , 10 cm³ Wasser, nach dem Auflösen und Erkalten noch 10 cm³ CH_3OH . Ausbeute: 15 g. Schmelzpunkt unter Zersetzung (wird schwarz) $\sim 298^0$ (unscharf).

$\text{HgCl}_2 \cdot \text{en} \cdot 2\text{HBr}$	Ber. Hg 40,64%	en 12,20%
	Gef. „ 40,37%	„ 12,02%.

17. Di-äthylamin-dichloro-dijodo-mercuroat:



Ausgangsstoffe: 10 cm³ abs. $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, 4 g $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2 \cdot \text{HCl}$, 11 g HgJ_2 . Nach dem Abkühlen, farblose Kristalle; umkristallisiert, Schmelzpunkt 125⁰. Ausbeute: 7 g. (Präparat I.) Die Lösung nimmt auch noch mehr als 11 g HgJ_2 auf, der Überschuß kristallisiert aber nach dem Abkühlen in roten Kristallen aus.

Auf die umgekehrte Art hergestellt (10 g $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2 \cdot \text{HJ}$, 5 cm³ abs. $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, 8 g HgCl_2) gelangt man zu demselben Präparat (s. S. 21).

$\text{HgJ}_2 \cdot 2(\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2 \cdot \text{HCl})$			
Ber. Hg	32,48%	$\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$	14,62%
Präp. I. Gef.	„ 32,85%	„ 14,25%	„ 10,92%
„ II. „	32,43%	„ 14,16%	„ 11,76%

18. Dimethylamin-tetrabromo-mercuroat: $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2[\text{HgBr}_4]$

8 g $\text{CH}_3\text{NH}_2 \cdot \text{HBr}$ und 13 g HgBr_2 werden in 10 cm³ CH_3OH bis zur Auflösung gekocht. Der Rest des Alkohols wird verdunstet. Ausbeute: 15 g an farblosen Kristallnadeln. Schmelzpunkt 182⁰.

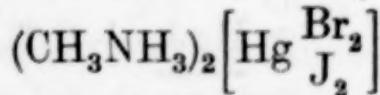
$\text{HgBr}_2 \cdot 2(\text{CH}_3\text{NH}_2 \cdot \text{HBr})$			
Ber. Hg	34,32%	CH_3NH_2	10,65%
Gef. „	34,29%	„	10,45%

19. Di-äthylamin-tetrabromo-mercuroat: $(\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3)_2[\text{HgBr}_4]$

Ausgangsstoffe: 5 g $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2 \cdot \text{HBr}$, 5 cm³ abs. $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, 7 g HgBr_2 . Farblose, durchsichtige, hygroskopische Kristallplättchen, 7 g. Schmelzpunkt 103—104⁰.

$\text{HgBr}_2 \cdot 2(\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2 \cdot \text{HBr})$			
Ber. Hg	32,74%	$\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$	14,73%
Gef. „	32,42%	„	14,57%

20. Di-methylamin-dibromo-dijodo-mercuroat:

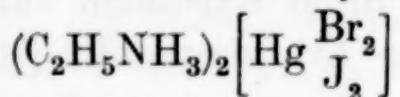


In 10 cm³ siedendem abs. $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ wurden zuerst 10 g $\text{CH}_3\text{NH}_2 \cdot \text{HBr}$ und dann 20,3 g HgJ_2 , in kleinen Portionen hineingebracht,

gelöst. Beim Abkühlen scheiden sich aus der Flüssigkeit gelbliche Kristalle aus (Schmelzpunkt 120°), die aus abs. C₂H₅OH umkristallisiert fast farblos sind und einen scharfen Schmelzpunkt von 125° besitzen (Präparat I). Ausbeute: 20 g. Mehr als 1 Mol HgJ₂ auf 2 Mol CH₃NH₂·HBr konnte nicht gelöst werden. Wasser zersetzt die Verbindung unter HgJ₂-Abscheidung. Geht man von CH₃NH₂·HJ (10 g) und HgBr₂ (11,4 g) aus, so gelangt man zu derselben Verbindung (Schmelzpunkt 128°), die nach dem Umkristallisieren denselben Schmelzpunkt von 125° besitzt (Präparat II s. S. 21). Die Analysen stimmen ziemlich gut:

HgJ ₂ ·2(CH ₃ NH ₂ ·HBr)			
Ber.	Hg 29,56%	CH ₃ NH ₂ 9,17%	Br 23,56%
Präp. I.	Gef. „ 29,39%	„ 9,03%	„ 23,75%
Präp. II.	Gef. „ 29,79%	„ 9,11%	„ 24,02%

21. Diäthylamin-dibromo-dijodo-mercuroat:



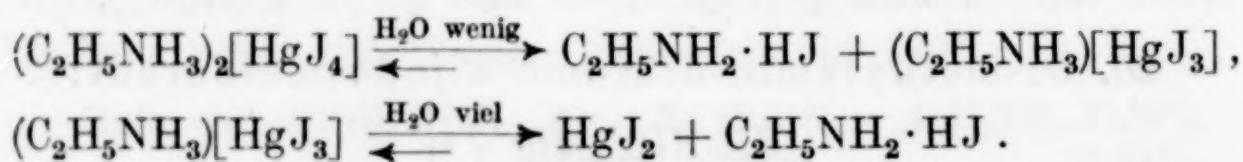
Ausgangspräparate: 5 g C₂H₅NH₂·HBr, 5 cm³ CH₃OH und 9 g HgJ₂. Nach dem Abkühlen kristallisieren gelbliche Kristalle mit dem Schmelzpunkt 81°. Ausbeute: 5 g. (Präparat I.)

Die Reaktion erfolgt noch stürmischer, wenn man in die Lösung von 7,5 g C₂H₅NH₂·HJ in 10 cm³ abs. C₂H₅OH 7,5 g HgBr₂ hineinbringt. Das umkristallisierte Präparat besitzt denselben Schmelzpunkt (Präparat II).

HgJ ₂ ·2(C ₂ H ₅ NH ₂ ·HBr)			
Ber.	Hg 28,39%	C ₂ H ₅ NH ₂ 12,77%	Br 22,61%
Präp. I.	Gef. „ 28,31%, 28,11%	„ 12,88%	„ 23,10%
Präp. II.	Gef. „ 28,52%	„ 12,76%	„ 22,84%

22. Diäthylamin-tetrajodo-mercuroat: (C₂H₅NH₃)₂[HgJ₄]

Als Ausgangsstoffe wurden 5 g C₂H₅NH₂·HJ, 5 cm³ CH₃OH und 6,5 g HgJ₂ verwandt. Die Kristalle besaßen einen Schmelzpunkt von 147°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Aceton und auch in kleineren Mengen von Wasser. In viel Wasser scheidet sich HgJ₂ aus:



HgJ ₂ ·2(C ₂ H ₅ NH ₂ ·HJ)	Ber. Hg 25,05%	C ₂ H ₅ NH ₂ 11,28%
	Gef. „ 24,93%	„ 11,05%.

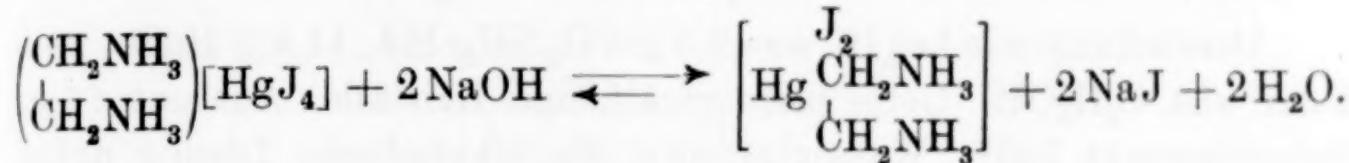
23. Äthylendiamin-tetrajodo-mercuroat: $\left(\begin{smallmatrix} \text{CH}_2\text{NH}_3 \\ \text{CH}_2\text{NH}_3 \end{smallmatrix}\right)[\text{HgJ}_4]$

Eine Mischung von 6 g en 2HJ und 10 g HgJ_2 wurde so lange in 10 cm³ CH_3OH gekocht, bis vollständige Auflösung erfolgte. Die Lösung wurde dann auf dem Wasserbade fast bis zur Trockne eingedampft. Ausbeute: 8 g. Schmelzpunkt 267°. In Wasser ohne Zersetzung gut löslich, bei starkem Verdünnen erhält man opaleszierende Lösungen.

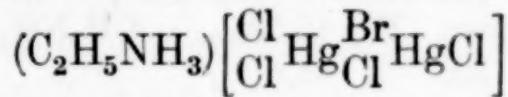
$\text{HgJ}_2 \cdot \text{en} \cdot 2\text{HJ}$	Ber. Hg 26,03%	en 7,81%
	Gef. „ 26,28%	„ 7,71% nach KJELDAHL.

Mehr Jod nimmt die Verbindung nicht auf.

Werden die Kristalle in CH_3OH gelöst und dann mit NaOH gekocht, so bildet sich auf dem Boden des Gefäßes ein gelbliches Öl, das beim Abkühlen erstarrt. Das umkristallisierte Präparat erwies sich als eine schon früher von uns beschriebene Verbindung¹⁾:



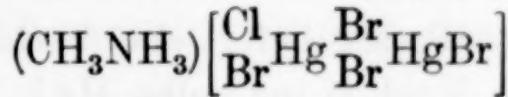
24. Äthylamin-tetrachloro-bromo-dimercuroat:



Ausgangsverbindungen: 5 g $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2 \cdot \text{HBr}$, 21,5 g HgCl_2 , 20 cm³ CH_3OH . Ausbeute an etwas grauen Kristallen: 20 g. Schmelzpunkt 178°.

$2\text{HgCl}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2 \cdot \text{HBr}$	Ber. Hg 59,95%	$\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$ 6,75%
	Gef. „ 60,16%	„ 6,86%.

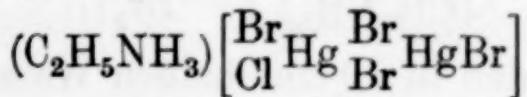
25. Methylamin-chloro-tetrabromo-dimercuroat:



Ausgangsstoffe: 1 g $\text{CH}_3\text{NH}_2 \cdot \text{HCl}$, 5 cm³ CH_3OH und 10 g HgBr_2 . Ausbeute an beim Abkühlen ausgeschiedenen Kristallen: 5 g. Schmelzpunkt 150°.

$2\text{HgBr}_2 \cdot \text{CH}_3\text{NH}_2 \cdot \text{HCl}$	Ber. Hg 50,88%	CH_3NH_2 3,95%
	Gef. „ 50,43%	„ 4,10%.

26. Äthylamin-chloro-tetrabromo-dimercuroat:



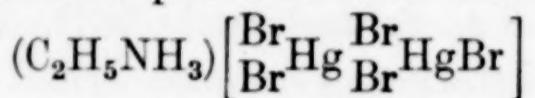
2 g $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2 \cdot \text{HCl}$ werden in kochendem Wasser gelöst und dann 17,5 g HgBr_2 hinzugefügt. Beim Abkühlen scheiden sich etwa 15 g

¹⁾ M. STRAUMANIS u. A. CIRULIS, Z. anorg. u. allg. Chem. 230 (1936), 78.

farbloser Kristallnadeln aus. Schmelzpunkt 169°. Die Nadeln wurden 2 Stunden lang bei 110° getrocknet und dann analysiert:

$2\text{HgBr}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2 \cdot \text{HCl}$	Ber. Hg 49,99%	$\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$ 5,60%
	Gef. „ 49,94%	„ 5,81%

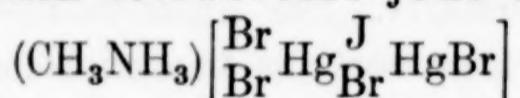
27. Äthylamin-pentabromo-dimercuroat:



Ausgangsstoffe: 1 g $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2 \cdot \text{HBr}$, 3 cm³ abs. $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, 5 g HgBr_2 . Beim Abkühlen farblose Kristallnadeln, 3 g. Schmelzpunkt 152°.

$2\text{HgBr}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2 \cdot \text{HJ}$	Ber. Hg 47,36%	$\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$ 5,32%	Br 47,19%
	Gef. „ 47,53%	„ 5,22%	„ 47,35%

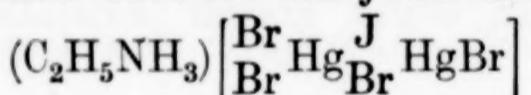
28. Methylamin-tetrabromo-jodo-dimercuroat:



Darstellung wie bei 10. aus 2,5 g $\text{CH}_3\text{NH}_2 \cdot \text{HJ}$, 11,4 g HgBr_2 und 5 cm³ abs. $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$. Gelbe jodoformähnliche Kristalle. Ausbeute: 5 g. Schmelzpunkt 143°. Wasser zersetzt die alkoholische Lösung unter Abscheidung des gelben HgJ_2 .

$2\text{HgBr}_2 \cdot \text{CH}_3\text{NH}_2 \cdot \text{HJ}$	Ber. Hg 45,59%	CH_3NH_2 3,54%	Br 36,34%
	Gef. „ 45,51%	„ 3,36%	„ 35,94%

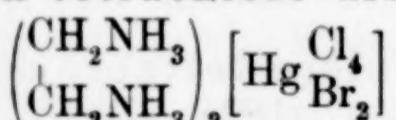
29. Äthylamin-tetrabrom-jodo-dimercuroat:



Ausgangsstoffe: 10 g HgBr_2 , 2,5 g $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2 \cdot \text{HJ}$, 5 cm³ abs. $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$. Gelbe Kristallnadeln, die mit Äther gewaschen und im Vakuumexsikkator getrocknet wurden. Ausbeute: 6 g. Schmelzpunkt 138—139°. Mit Wasser liefert die Verbindung einen weißen Niederschlag, der beim Kochen ins gelbe HgJ_2 übergeht.

$2\text{HgBr}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2 \cdot \text{HJ}$		
Ber. Hg 44,87%	$\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$ 5,05%	Br 35,77%
Gef. „ 45,11, 44,91%	„ 4,92%	„ 35,96%

30. Äthylendiamin-tetrachloro-dibromo-mercuroat:

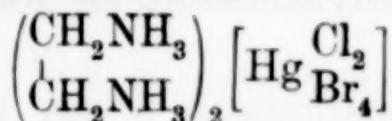


6 g en·2HCl wurden in 10 cm³ heißen Wassers gelöst und dann 8 g HgBr_2 hinzugefügt. Die beim Abkühlen ausgeschiedenen farblosen Kristalle wurden bei 120° getrocknet. Ausbeute: 10 g. Schmelzpunkt $\sim 317^\circ$ unter Zersetzung.

$\text{HgBr}_2 \cdot 2\text{en} \cdot 4\text{HCl}$	Ber. Hg 32,00%	en 19,21%
	Gef. „ 32,15%	„ 18,95%.

Die Herstellung der Verbindungen $\text{en}[\text{HgBr}_4]$, $\text{en}[\text{HgJ}_2]$ und $\text{en}_2[\text{HgJ}_4]$ mißlang. Die Verbindung $\text{en}_2[\text{HgBr}_6]$ ist schon bekannt.

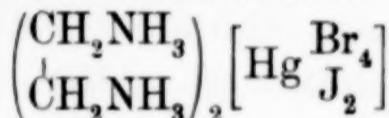
31. Di-äthylendiamin-dichloro-tetrabromo-mercuroat:



Ausgangsstoffe: 10 g $\text{en} \cdot 2\text{HBr}$, 6 g HgCl_2 , 10 cm³ Wasser, nach dem Erkalten noch 10 cm³ CH_3OH . Nach einiger Zeit kristallisieren feine, farblose Plättchen. Ausbeute: 9 g. Schmelzpunkt $\sim 319^\circ$ unter Zersetzung.

$\text{HgCl}_2 \cdot 2\text{en} \cdot 4\text{HBr}$	Ber. Hg 28,03%	en 16,82%
	Gef. „ 28,42%	„ 17,41%.

32. Di-äthylendiamin-tetrabromo-dijodo-mercuroat:



Eine Mischung von 5 g $\text{en} \cdot 2\text{HBr}$ und 5 g HgJ_2 wurde so lange in 20 cm³ CH_3OH gekocht, bis vollständige Auflösung erfolgte. Beim Abkühlen scheiden sich gelbliche Kristalle mit einem Schmelzpunkt von $\sim 295^\circ$ aus. Der Stickstoff wurde nach DUMAS bestimmt:

$\text{HgJ}_2 \cdot 2\text{en} \cdot 4\text{HBr}$	Ber. Hg 22,34%	N 6,27%	Br 35,58%
	Gef. „ 22,73%	„ 6,47%	„ 36,25%.

Versuche, die Verbindungen $(\text{en})[\text{Hg} \text{J}_2 \text{Cl}_2]$ und $(\text{en})_2[\text{Hg} \text{J}_2 \text{Cl}_4]$ herzustellen, mißlangen, da sich in 1 Mol $\text{en} \cdot 2\text{HCl}$ entweder nur 1 Mol HgJ_2 löste, oder der Überschuß sich nach dem Abkühlen als HgJ_2 ausschied.

Schlußfolgerungen

Von den beschriebenen Komplexen besitzen die Jodide die größte Beständigkeit, besonders das komplexe Anion $[\text{HgJ}_4]''$, dessen Aminosalze nur bei starker Verdünnung unter HgJ_2 -Ausscheidung zersetzt werden. Wird aber das J teilweise gegen Br und Cl ausgetauscht, so fällt die Beständigkeit der Komplexe, indem sie durch Wasser sofort zersetzt werden.

Weniger beständig ist das $[\text{HgBr}_4]''$ -Ion, am unbeständigsten das $[\text{HgCl}_4]''$. Das äußert sich unter anderem auch in den Schmelzpunkten: die Jodide und die gemischten Jodide-Bromide besitzen

die schärfsten Schmelzpunkte (da sie leicht rein hergestellt werden können). Je weniger J und je mehr Cl sie aber enthalten, um so unbestimmter werden die Schmelzpunkte, weil beim Umkristallisieren sich die Komplexe schon teilweise zersetzen, was auch am zunehmenden Hg-Gehalt nach dem Umkristallisieren zu konstatieren ist.

Die Komplexe mit Äthylendiamin als Kation sind alle etwas beständiger.

Die höchste Koordinationszahl 6 des Hg kann mit Äthylendiamin als Kation nur mit den Chloriden und Bromiden erreicht werden (SCHNEIDER), da die Herstellung des $\text{en}_2[\text{HgJ}_6]$ mißlingt (wahrscheinlich wegen des zu großen Durchmessers des J-Ions).

Riga, Analytisch-chemisches Laboratorium der Universität Lettlands.

Bei der Redaktion eingegangen am 12. Juli 1937.

Einwirkungsgrenzen in Mischkristallreihen

Von G. TAMMANN

Bei der Einwirkung eines Agens auf eine Mischkristallreihe, deren eine Komponente vom Agens angegriffen wird, die andere nicht, tritt die Einwirkungsgrenze schon nach 1—4 Tagen deutlich hervor und ändert sich dann im Laufe von einigen Monaten nicht.

Es wurden vor etwa 20 Jahren Reihen von Mischkristallplättchen mit verschiedenen Lösungen in Probiergläschchen eingeschmolzen, diese Gläschchen hatten dann bei Raumtemperatur im ungeheizten Raum gestanden und wurden jetzt daraufhin untersucht, ob sich die Einwirkungsgrenze geändert hatte. In diesen 20 Jahren war ein Teil der Gläschchen zerbrochen, es konnten also nicht alle Einwirkungsgrenzen auf ihre Unveränderlichkeit geprüft werden.

Die Zusammensetzungen der Legierungen sind im folgenden in Molbrüchen angegeben. Multipliziert man diese mit 100, so erhält man die Atom-%. Um die Verwechslung der Atom-% mit den Gewichts-% zu vermeiden, empfiehlt sich die Angabe der Molbrüche.

Cu—Au-Mischkristalle

Nach der Einwirkung folgender Agenzien waren vor 18 Jahren¹⁾ ihre Einwirkungsgrenzen nach 20monatlicher Einwirkung zwischen den unten angegebenen Au-Gehalten gefunden wurden:

Lösungen	Einwirkungsgrenzen
PtCl ₂	0,245—0,255 Mol Au
PdCl ₂	0,245—0,255 Mol Au
(NH ₄) ₂ S ₂	0,245—0,255 Mol Au
Na ₂ Se ₂	0,245—0,255 Mol Au

Im folgenden sind die Veränderungen der Plättchen, bestehend aus Cu—Au-Mischkristallen, angegeben, nachdem sie 20 Jahre lang unter folgenden Lösungen eingeschmolzen in Probiergläschchen bei Raumtemperatur im ungeheizten Zimmer gelegen hatten.

¹⁾ G. TAMMANN, Z. anorg. u. allg. Chem. 107 (1919), 1—239.

1. Unter einer ursprünglich undurchsichtigen Lösung von PtCl_2 .

0,23	0,24	0,245	0,255	0,260	0,270 Mol Au
------	------	-------	-------	-------	--------------

Lösungen bräunlich, Plättchen auf der Oberseite schwarz, auf der Unterseite kupferfarbig.

Lösungen undurchsichtig, Plättchen blank, in den Lösungen schwacher grauer Pt-Niederschlag, am wenigsten in den Lösungen über 0,26 und 0,27 Au.

2. Unter einer ursprünglich undurchsichtigen Lösung von PdCl_2 .

Aus allen Lösungen hatten sich an den Glaswänden dünne Hämte aus Pd ausgeschieden.

0,23	0,24	0,245	0,255	0,260	0,270 Mol Au
starke Pd-	Plättchen grau,		Plättchen Kupferfarbe		
Ausscheidung	Fällung schwach.		Andeutung	keine Flecke	
auf den Plättchen.			kleiner grauer Flecke		

3. Unter einer gelben Lösung von $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2$.

0,23	0,24	0,245	0,255	0,260	0,270 Mol Au
Lösung farblos	gelb		Lösung gelb,		
Plättchen schwarz	blank	blank	ein schwarzer Fleck	blank	

Von den polierten Plättchen waren die mit 0,23 und 0,24 Au ganz schwarz, das mit 0,245 zu 0,9 schwarz und das mit 0,255 zur Hälfte schwarz. Durch das Polieren war die Schwärzung um 0,01 Mol Au zu höheren Au-Gehalten verschoben.

4. Unter einer ursprünglich roten Lösung von Na_2Se_2 .

Im Laufe von 3 Tagen entfärbten sich die roten Lösungen unter Abscheidung von Se, welches sich zuerst auf den Plättchen absetzte, dann aber mit der Zeit sich von den nicht angegriffenen Plättchen unter Kornvergrößerung ablöste, so daß diese blank mit unveränderter Färbung erschienenen.

0,23	0,24	0,245	0,255	0,260	0,270 Mol Au
Plättchen schwarz			Plättchen blank, Kupferfarbe		

5. Unter einer Lösung von Schwefel in CS_2 war die Kupferfarbe der polierten Plättchen mit 0,23—0,27 Mol Au dunkler geworden als die der nicht polierten, deren Farbe aber auch etwas nachgedunkelt hatte. Es hatte sich wohl eine sehr dünne Schicht von Kupfersulfid auf den Plättchen gebildet, wodurch sie vor weiterer Einwirkung des Schwefels geschützt wurden.

Die Einwirkungsgrenzen unter PtCl_2 , PdCl_2 , $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2$ und Na_2Se_2 Lösungen hatten sich also im Laufe von 18,5 Jahren gegen die nach 1,5 Jahren nicht verschoben. Die Einwirkung auf die Cu-Au-Liegierungen mit Au-Gehalten unter 0,25 Mol war deutlich fortgeschritten, besonders auf die Plättchen 0,23 Mol Au, während die Plättchen mit

0,25 Mol Au unverändert geblieben waren. Früher¹⁾ wurde gefunden, daß nach einer Einwirkungszeit von einem Jahre die Cu-Au-Plättchen mit 0,23—0,27 Mol von den schwachen Oxydationsmitteln: einer Lösung von 0,05 Mol Pikrinsäure, einer Lösung von 0,5 Natriumtartrat und 0,5 NaOH in 1 Liter Wasser, nicht angegriffen wurden, dasselbe gilt auch für die Lösung von NH₃ in Gegenwart von Luft. Dem ist jetzt beizufügen, daß auch nach 20 Jahren eine Einwirkung nicht erfolgt war. Die Plättchen waren unverändert. Die Einwirkungsgrenze liegt also unter 0,23 Mol Au.

Aus den Lösungen der Merkurosalze fällt die ganze Reihe der Cu-Au-Legierung Hg, welches in die Mischkristalle diffundiert und ihren Aufbau verändert. Nach 20 Jahren waren unter einer gesättigten Lösung von HgCl die Cu-Au-Legierungen grau geworden, auch die mit 1% Cu, während reines Au seine ursprüngliche Farbe behalten hatte.

Unter den Lösungen des Merkurialzes Hg(NO₃)₂ hatten die Cu-Au-Legierungen mit 0,23—0,97 Au kein Hg gefällt, die Farbe der Plättchen war nicht grau geworden, aber ein gelbes Salz hatte sich auf den Plättchen abgeschieden, auch auf dem mit 0,89 Au, nicht aber auf dem mit 0,97 Au.

Die Einwirkungsgrenzen konzentrierterer Lösungen von AgNO₃ oder Ag₂SO₄ auf die Cu-Au-Plättchen hatten sich im Laufe von 18 Jahren nicht merklich geändert, sie lagen zwischen 0,14 und 0,15 Mol Au, aber aus einer 0,002-molaren Lösung von AgNO₃ war von Plättchen mit 0,14, 0,16 und 0,18 Mol Au Ag gefällt, zum Teil in makroskopischen Kristallen, welche auf den Plättchen aufgewachsen waren.

Ag-Au-Mischkristalle

Von den Agenzien, deren Einwirkungsgrenzen auf die Ag-Au-Mischkristalle vor 20 Jahren bestimmt wurden, waren die zugeschmolzenen Probiergläschchen mit PtCl₂ und AuCl₃-Lösung 20 Jahre bei Raumtemperatur stehen geblieben. Vor 20 Jahren lag die Einwirkungsgrenze der PtCl₂-Lösung zwischen 0,245 und 0,255 Mol Au und die der AuCl₃-Lösung zwischen 0,495 und 0,505 Mol Au.

Nach 20 Jahren wurde folgendes beobachtet:

Die PtCl₂-Lösungen über den Plättchen mit

0,23	0,24	0,245	0,255	0,26	0,27 Mol Au
waren fast farblos geworden			dunkel geblieben, auch in diesen Gläschchen hatte sich fein verteiltes Pt ausgeschieden, welches die Plättchen bedeckte		

¹⁾ G. TAMMANN, Z. anorg. u. allg. Chem. 107 (1919), 81.

Die AuCl_3 -Lösungen über den Plättchen mit

0,48	0,490	0,495	0,505	0,51	0,52 Mol Au
waren heller geworden, auf den			unveränderte Farbe, Plättchen ohne Au-		
Plättchen dunkle Streifen von			Fällung. In einer zweiten Reihe der Gläs-		
gefälltem Au			chen waren die Plättchen deutlich vergoldet		

Es hatten sich also in 20 Jahren die Einwirkungsgrenzen jener beiden Agenzien nicht verschoben. Außerdem hatten die Lösungen von 1 molarer HNO_3 und 1 molarer HCl auf die Plättchen mit Au-Gehalten zwischen 0,23 und 0,27 Mol Au 20 Jahre lang gewirkt, die Lösungen waren farblos geblieben, die Plättchen waren vielleicht etwas gelber geworden. Auch Lösungen von 2HClPtCl_4 hatten auf die Plättchen mit 0,49—0,52 Mol Au nicht gewirkt.

Pt-Ni-Mischkristalle

Vor 18 Jahren wurden Legierungen: Pt mit Ni, durch Erhitzen von Gemengen, bestehend aus Platinsalmiak und NiO , im Wasserstoffstrom während 20 Stunden auf 1100° hergestellt und ihre Einwirkungsgrenzen bei der Einwirkung der Lösungen von PdCl_2 , AuCl_3 und FeCl_3 festgestellt, dieselben lagen zwischen 0,24 und 0,26 Mol Pt¹⁾. Jetzt nach 18 Jahren ergab sich bei der Untersuchung der Legierungen folgendes:

Unter PdCl_2 -Lösung (1 g Pd in 100 cm^3 Wasser):

0,22	0,24	0,26	0,28 Mol Pt
Lösungen farblos		dunkel	dunkel
Plättchen schwarz		braun	grau unverändert

Unter AuCl_3 -Lösung (1 g Au in 100 cm^3 Wasser):

0,22	0,24	0,26	0,28 Mol Pt
Lösung grünlich		Lösungen gelb	
Plättchen braun	kleine	braune	grau unverändert

Flecken

Unter 1 molarer FeCl_3 -Lösung:

0,22	0,24	0,26	0,280 Mol Pt
Lösung grünlich		Lösungen braun	

starke Fällung

von Fe(OH)_3

schwächere Fällung

keine Fällung

Plättchen unverändert

Die Lösungen hatten auf die Plättchen mit 0,22 Mol Pt ungleich stärker gewirkt als auf die folgenden. Die Einwirkungsgrenze hatte sich in den 18 Jahren von 0,24—0,26 Mol Pt nach 0,26—0,28 Mol Pt verschoben.

¹⁾ G. TAMMANN, Z. anorg. u. allg. Chem. **142** (1925), 61.

Ag-Mn-Mischkristalle

Ag und Mn bilden eine Reihe von Mischkristallen von 1,00 bis 0,67 Mol Ag.

Vor 19 Jahren fand P. SIEBE¹⁾ für diese Mischkristalle bei der Einwirkung der Lösungen von Kupferacetat, CdSO_4 , ZnSO_4 , PbCl_2 und H_2SO_4 die Einwirkungsgrenzen zwischen 0,74 und 0,76 Mol Ag. Von den damals in Probiergläsern unter jene Lösungen gebrachten Plättchen wurde jetzt ihr Zustand festgestellt.

Es ergab sich:

Unter gesättigter Kupferacetatlösung hatten die Plättchen mit

0,72	0,74	0,76	0,78 Mol Ag
------	------	------	-------------

Cu reichlich gefällt	keine Fällung, Plättchen unverändert
----------------------	--------------------------------------

Unter 0,25 molarer CdSO_4 -Lösung hatten die Plättchen mit

0,72	0,74	0,76	0,78 Mol Ag
------	------	------	-------------

viel Cd gefällt	Cd nicht gefällt, Plättchen unverändert
-----------------	-----------------------------------------

Es hat sich also im Laufe von 19 Jahren die Einwirkungsgrenze auf die Ag-Mn-Mischkristalle, die bei $\frac{6}{8}$ Mol Ag liegt, nicht zu höheren Ag-Gehalten verschoben.

Eisen-Silizium-Mischkristalle

Die Eisen-Silizium-Legierungen bestehen nach neueren Untersuchungen²⁾ von 0—0,25 Mol Si aus den α -Fe-Si-Mischkristallen und von 0,25—0,4 Mol Si aus einem Gemenge des gesättigten α -Mischkristalls mit 0,25 Mol Si und dem η -Kristall (Fe_3Si_2).

Wenn der bei 20° C gesättigte Mischkristall gegen die Einwirkung folgender Agenzien verändert wird, so sollte sich ihre Einwirkung auf die Legierungsreihe bis fast 0,4 Mol Si erstrecken, da aber die Legierungen mit mehr als 0,28 Mol Si nicht angegriffen werden, so ist der gesättigte Mischkristall resistent. Seine Zusammensetzung ist nach dem Zustandsdiagramm bis auf $\pm 0,02$ Mol Si bekannt, und dasselbe gilt von der Zusammensetzung der untersuchten Legierungen, welche noch geringe Mengen anderer Elemente enthielten³⁾.

Die Einwirkung folgender Agenzien nach 90 Tagen ist früher³⁾ beschrieben. Im Laufe von weiteren 19 Jahren haben sich die Einwirkungsgrenzen um höchstens 0,02 Mol Si zu höheren Si-Gehalten oder gar nicht verschoben.

¹⁾ P. SIEBE, Z. anorg. u. allg. Chem. **108** (1919), 180.

²⁾ M. HANSEN, Aufbau der Zweistofflegierungen, J. Springer, 1936, S. 737.

³⁾ G. TAMMANN, Z. anorg. u. allg. Chem. **107** (1919), 126.

Einwirkungsgrenzen

Lösungen	nach 90 Tagen	nach 20 Jahren
0,3-molar FeCl_3	0,25—0,26	0,25—0,26 Mol Si
AuCl_3	0,24—0,26	0,25—0,26 „ „
0,5-molar CuSO_4	0,23—0,24	0,23—0,25 „ „
0,4-molar CuCl_2	0,26—0,28	0,26—0,29 „ „
0,1-molar $\text{Hg}(\text{CN})_2$	0,24—0,25	0,25—0,29 „ „
Pikrinsäure, alkoholische	0,23—0,24	0,23—0,24 „ „
$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{SO}_4$	0,23—0,24	0,25—0,26 „ „

Cu-Zn-Legierungen

In dieser Legierungsreihe wechseln mehrere Ein- und Zweiphasengebiete miteinander ab. Die t - x -Linien, welche diese Gebiete trennen, sind von den Temperaturen der Endes der Kristallisation bis etwa 300° verfolgt, weil bei tieferen Temperaturen die Einstellung des Gleichgewichtes der beiden kristallisierten Phasen nicht abgewartet werden konnte. Die Grenzen der Ein- und Zweiphasengebiete bei 20° können von dem bei 300°C nur wenig verschieden sein. Über die Grenzen jener Gebiete bei 20° gibt die von F. SAUERWALD¹⁾ sorgfältig bestimmte Spannungskonzentrationslinie Auskunft. Mit wachsendem Zn-Gehalt nimmt die gegen Zn gemessene Spannung sprungweise beim Auftreten einer neuen Phase ab, während sie sich in den Ein- oder Zweiphasengebieten nicht ändert. Ihre sprungweisen Spannungsabnahmen sind nur gering, einige 0,01 Volt, nur in der γ -Mischkristallreihe, welche von 31—40% Cu reicht, tritt ein größerer Spannungsabfall von 0,8 Volt auf, welcher die anderen um etwa das 20fache übertrifft. Die Legierungen mit mehr als 35% Cu haben also fast die Spannung des Cu, während die mit weniger als 35% Cu fast die des Zink haben. Dementsprechend sollte auch bezüglich der Fällung von Metallen aus ihren Lösungen durch die Reihe der Cu-Zn-Legierungen dieser Unterschied bestehen, so sollten die Legierungen mit weniger als 34% Cu wie Zn die Metalle fällen, welche edler als Zn sind, während die Legierungen mit mehr als 36% Cu nur die Metalle fällen sollten, welche edler als Cu sind. Das trifft nach F. SAUERWALD auch zu, der darüber genauere Angaben gemacht hat. Er schmolz eine Reihe von Legierungen mit den Lösungen von CdSO_4 , TlSO_4 und PbCl_2 während ihres Kochens zur Entfernung der Luft in Probiergläsern ein und stellte fest, welche Legierungen Fällungen bewirkten (+) und welche nicht (-), seine Beobachtungen erstreckten sich über 1—6 Monate. Jetzt, nach 18 Jahren, wurden die von

¹⁾ F. SAUERWALD, Z. anorg. u. allg. Chem. 111 (1920), 255.

F. SAUERWALD aufgestellten Röhren wieder durchgesehen und die im folgenden beschriebenen Resultate verzeichnet.

Fällungsreaktionen durch die γ -Mischkristalle der Zn-Cu-Legierungen

Gewichts-% Cu	39,20	27,15	36,51	36,36	34,29	33,50	33,34	32,14
Spannung in Volt	0,84	0,82	0,82	0,79	0,69	0,62	0,61	0,08
CdSO ₄ nach 1—6 Monaten	—	—	—	—	—	+	+	+
CdSO ₄ nach 18 Jahren . .	—	—	—	—	+	+	+	+
Tl ₂ SO ₄ nach 1—6 Monaten	—	—	—	—	—	+	+	+
Tl ₂ SO ₄ nach 18 Jahren . .	—	—	—	—	+	+	+	+
PbCl ₂ nach 1—6 Monaten.	—	—	—	—	—	+	+	+
PbCl ₂ nach 18 Jahren . .	—	—	—	—	+	+	+	+

Die Grenze für die Fällungskonzentration fand F. SAUERWALD nach 6monatlicher Einwirkung der Lösungen jener Salze zwischen 34,29 und 35,50% Cu, während sie nach 18jähriger Einwirkung zwischen 34,29 und 36,36% liegt. Die Einwirkungsgrenze hat sich also von 34,89% Cu nach 35,65% Cu im Laufe von 17 Jahren verschoben. Der Grund hierfür ist wahrscheinlich darin zu suchen, daß nach 1—6monatlicher Einwirkung die gefällten Cd-, Tl- oder Pb-Mengen so gering waren, daß sie sich der Wahrnehmung entzogen, nach 17 Jahren waren aber die warzenförmigen Metallfällungen so weit gewachsen, daß sie auch ohne Lupe erkannt werden konnten.

Die Einwirkungsgrenze war bei allen drei Salzlösungen dieselbe, sowohl nach 1—6monatlicher, als auch nach 17jähriger Einwirkung. Wenn die galvanische Spannung der γ -Zn-Cu-Mischkristalle mit dem Cu-Gehalt bei der Einwirkungsgrenze nicht sehr steil abfällt, so wäre zu erwarten, daß der Cu-Gehalt der Legierungen, welche das Cd nicht mehr fällen, etwas kleiner wäre als der, welche das Tl nicht mehr fällen und dieses wiederum etwas kleiner als der, welche das Pb nicht mehr fällen. Der Unterschied der Spannungen des Cd und Pb beträgt aber nur 0,28 Volt, und wenn zwischen 36,36 und 34,29% Cu die Spannung um diesen Betrag abnimmt, so könnte jener Unterschied erst bei geringeren Differenzen des Cu-Gehaltes hervortreten. Freilich beträgt nach den Spannungsmessungen die Abnahme der Spannung bei jener Senkung des Cu-Gehaltes nur 0,10 Volt und nicht 0,28 Volt, aber bei den elektrostatischen Spannungsmessungen ist mit einem Fehler von \pm 0,05 Volt zu rechnen. Daher ist es wohl möglich, daß zwischen 36,36 und 34,29% Cu die Fällungskonzentration der Metalle Cd, Tl und Pb um einige 0,1% Cu verschieden sind. Ändert sich aber die Spannung mit abnehmendem Cu-Gehalt in jenen Grenzen diskontinuierlich, so sollten die Fällungen der drei Metalle bei demselben Cu-Gehalt eintreten.

Die Resultate der röntgenographischen Untersuchung geätzter Au-Cu-Legierungen

Nach L. GRAF¹⁾ bildet sich bei 10 Minuten langem Ätzen mit Salpetersäure der Au-Cu-Legierung mit 0,25 Mol Au eine Goldschicht von etwa $0,5 \mu\mu$ Dicke, deren kristallographische Orientierung der unter ihr liegenden Ebene des Mischkristalls entsprechen kann. Dieser Befund entspricht der Tatsache, daß bei der Extraktion des Cu aus einer Legierung jener Zusammensetzung ein zusammenhängender Streifen aus Scheidegold hinterbleibt, obwohl die Legierung alles Cu verliert. Bei der Einwirkung schwacher Oxydationsmittel¹⁾, z. B. alkoholischer Pikrinsäure, oder der Lösungen von Disulfiden auf den Mischkristall mit 0,15 Mol Au entsteht dagegen eine Korrosionsschicht, bestehend aus einem an Cu verarmten Mischkristall, dessen Au-Gehalt nach außen hin schätzungsweise über 0,8 Mol Au ansteigt.

Bei der Einwirkung von Gasen (Luft oder H_2S) auf Legierungen mit 0,15 Mol Au¹⁾ bildet sich unter der Schicht des Reaktionsproduktes eine Korrosionsschicht wie bei der Einwirkung schwacher Oxydationsmittel, während bei 200° eine Goldschicht entsteht. Die Bildung einer dünnen Goldschicht bei der Einwirkung bei Temperaturen, bei denen der Platzwechsel der Cu- und Au-Atome schon merklich ist, wird durch folgende Beobachtung bestätigt. Nach je 2stündiger Einwirkung von H_2SO_4 auf die Cu-Au-Legierungen mit 0,5 und 0,75 Mol Au bei 200° wachsen die Gewichtsverluste mit der Zeit auf einer Parabel, entsprechend der Diffusion der Cu-Atome durch eine mit der Zeit sich verdickende Goldschicht²⁾.

Nach der Einwirkung von Lösungsmitteln¹⁾, welche sowohl Cu als auch Au angreifen, fand sich ein Unterschied bei der Einwirkung von $KCN + H_2O_2$ -Lösung und Königswasser. Nach der Wirkung des ersten Lösungsmittels zeigte die Oberfläche die Struktur des Mischkristalls, beide Metalle waren abgelöst, nach der des zweiten eine Goldschicht, welche wahrscheinlich sich aus dem in Lösung gehenden Golde durch Einwirkung des Kupfers gebildet hatte.

Obwohl L. GRAF nicht diejenigen Mischkristalle geätzt hat, deren Zusammensetzung nahe an ihren Einwirkungsgrenzen liegen, sondern viel Cu-reichere, so lehrt doch seine Untersuchung, daß sich beim Herauslösen der Cu-Atome die Au-Atome der Oberflächen umgruppieren können, und daß sie nicht, wie früher³⁾ angenommen

¹⁾ L. GRAF, Metallwirtschaft 11 (1932), 77.

²⁾ E. BRAUNS, Z. anorg. u. allg. Chem. 290 (1931), 123.

³⁾ G. TAMMANN, Z. anorg. u. allg. Chem. 107 (1919), 1-240.

wurde, auf ihren Gitterplätzen nach Entfernung der Cu-Atome verbleiben. Ob diese Umgruppierung auch bei anderen schützenden Atomen mit höheren Schmelzpunkten als Au, wie Pt und Si, eintritt, mag dahingestellt bleiben.

Der von L. GRAF gefundene Unterschied in den Korrosionschichten nach der Einwirkung starker und schwacher Oxydationsmittel ist vielleicht nicht auf die Natur des Agens, sondern auf die Geschwindigkeit seiner Einwirkung zurückzuführen. Die schützenden Au-Schichten entstehen, wenn das Agens schnell oder bei erhöhter Temperatur einwirkt, die Korrosionsschicht mit einem nach außen hin zunehmenden Au-Gehalt bei langsamer Einwirkung.

Göttingen, Institut für physikalische Chemie.

Bei der Redaktion eingegangen am 23. Juli 1937.

Verformbares Titan und Zirkon

Von W. KROLL

Mit einer Abbildung im Text

Die Darstellung dieser Metalle in verformbarem Zustand hat von jeher die Forscher gereizt. Abgesehen davon, daß die Rohstoffe dieser Elemente große bzw. ziemliche Verbreitung besitzen — Titan ist etwa so häufig wie Natrium¹⁾ —, sind auch die Eigenschaften der beiden Metalle vom chemischen und technologischen Standpunkt aus betrachtet von großem Interesse. Die meisten Säuren, mit Ausnahme von Flußsäure, greifen sie nur sehr schwach oder gar nicht an. Ihre Festigkeitseigenschaften entsprechen denen eines mäßig gekohlten Stahles und es ist infolge des hohen Schmelzpunktes mit guter Kriechfestigkeit zu rechnen. Die Gründe, warum es bisher nur auf sehr mühselige Weise gelungen ist, duktile Metall zu erzielen, ergeben sich aus den nachstehend beschriebenen chemischen und physikalischen Eigenschaften der Ausgangsmaterialien und der Metalle selbst.

Titan und Zirkon reagieren bei höherer Temperatur mit Sauerstoff, Stickstoff und Wasserstoff. Infolgedessen müssen alle Versuche, die beiden Metalle an der Luft oder in undichten Behältern herzustellen, fehlschlagen. Sie wirken ähnlich wie eine Vakuumpumpe und schaffen sich die Luftpumpe selbst. Eine Bombe, in welcher diese Metalle erhitzt werden, pumpt sich selbsttätig leer, und es läßt sich leicht ausrechnen, wieviel Luft umgesetzt wird, bis der Raum eines undichten Behälters sich mit dem Argon der Luft bis auf den äußeren atmosphärischen Druck angefüllt hat. Infolgedessen ist das von früheren Forschern beschriebene Metall meist sehr unrein gewesen, in der Hauptsache enthielt es Stickstoff und Sauerstoff.

Wie die übrigen der vierten Gruppe angehörigen Elemente besitzen diese Metalle die Eigenschaft, aus ihrer höheren Valenzstufe durch Reduktionsmittel zu niedrigeren Stufen abgebaut zu werden.

¹⁾ G. BERG, Das Vorkommen der chemischen Elemente auf der Erde. Barth, Leipzig 1932.

Ganz ausgeprägt ist diese Eigenschaft beim Titan, das als TiO_2 , Ti_2O_3 und TiO vorkommt. Letzteres wurde in einer kürzlich erschienenen Arbeit ausführlich beschrieben¹⁾. Entsprechend finden wir die verschiedenen Stufen bei der Halogenisierung, und die Verbindungen $TiCl_4$, $TiCl_3$ und $TiCl_2$ sind näher untersucht. Beim Zirkon ist ein niederes Oxyd ZrO erwähnt. Erhitzt man metallisches Zirkon unter Argon in einem ZrO_2 -Tiegel, so verkriecht es sich völlig in die Wand unter Bildung von ZrO . Bekannt sind die Chloride $ZrCl_2$, $ZrCl_3$ und $ZrCl_4$. Das Monoxyd entsteht stets dann, wenn Metall mit einer höheren Oxydationsstufe zusammen erhitzt wird. Es ist im Zr oder Ti löslich und verursacht Kaltbrüchigkeit²⁾. Eine völlige Reduktion des Metalles aus dem Oxyd durch starke Reduktionsmittel wie Ca ist unmöglich. Es bildet sich ein Gleichgewicht aus, das abhängig ist vom Druck und der Temperatur. Man kann beispielsweise mit Calcium aus TiO_2 bei Atmosphärendruck unter Argon Titan gewinnen. Andererseits kann man mit Titan im Hochvakuum aus CaO Calcium herstellen. Von besonderer Wichtigkeit sind die physikalisch-chemischen Eigenschaften der Halogenide vom Standpunkt des Herstellungsverfahrens. Die Flüchtigkeit verringert sich mit fallendem Chlorgehalt. $TiCl_4$ siedet bei 136° , $TiCl_3$ oberhalb 500 und $TiCl_2$ jenseits 1400° . Das $ZrCl_4$ siedet bei 450° ³⁾, die übrigen Chlorierungsstufen entsprechend viel höher. Es ist nicht zu vermeiden, daß bei der Reduktion verschiedene Chlorierungsstufen entstehen, die je nach der Temperatur verdampfen. Das ist vom Standpunkt der Gewinnung eines oxydfreien Metalles betrachtet sehr bedenklich, wie sich aus der chemischen Natur dieser Produkte ergibt. Das schwarze $TiCl_2$ kann als Additionsprodukt von $TiCl_4 + Ti$ aufgefaßt werden. Bei feiner Verteilung entzündet es sich von selbst an der Luft. Es greift alle bekannten feuerfesten Oxyde in der Wärme an. Bei der Einwirkung von Wasser entsteht kolloidales Titan, das große Mengen Sauerstoff enthält und Sprödigkeit verursacht. Das $TiCl_3$ liefert an der Luft sich violett verfärbende Lösungen, die bei großer Verdünnung Hydrat bilden. Ähnlich liegen die Verhältnisse beim Zirkon. Demnach sind die niedrigen Chlorierungsstufen die Ursache für die Übertragung von Sauerstoff auf das fertige Titan, weil das aus $TiCl_2$ entstandene, sauerstoffhaltige Kolloid sich nicht vollständig mit Säuren herauslösen läßt.

¹⁾ W. DAWIHL u. R. SCHROETER, Z. anorg. u. allg. Chem. **233** (1937), 178.

²⁾ W. KROLL, Z. Metallkunde **1937**, 189.

³⁾ O. RAHLFS u. W. FISCHER, Z. anorg. u. allg. Chem. **211** (1933), 351.

Von diesen Gesichtspunkten aus betrachtet läßt sich der Vorgang der Reduktion von $TiCl_4$ oder $ZrCl_4$ nach LELY und HAMBURGER¹⁾ mit Natrium in der Bombe genauer verfolgen. Im Falle des Titans steigt der Druck des bei 136° siedenden $TiCl_4$ mit zunehmender Temperatur gewaltig an bis zur Temperatur, bei der spontane Entzündung und Explosion stattfindet. Die Explosionswelle erzeugt eine weitere Kompression des noch nicht reduzierten, aber vergasten $TiCl_4$. Es werden riesige Kräfte ausgelöst, so daß man sich auf sehr kleine Apparate beschränken muß. Ein Lufteinbruch findet nach dem Verlauf der Umsetzung meist durch die Dichtung statt, doch ist das Titan hiernach im geschmolzenen Kochsalz eingehüllt und hiermit der Einwirkung entzogen. Das als Reduktionsmittel verwendete Natrium baut das $TiCl_4$ je nach der lokalen Konzentration und den Bedingungen von Druck und Temperatur in Stufen zu $TiCl_3$ und $TiCl_2$ ab. Der größte Teil allerdings wird als Ti-Metall in Form von Granalien gewonnen, und wenn man sich auf diesen Teil des Ausbringens beschränkt, dann ist das so gewonnene Metall nach Zerkleinern und Sintern im Hochvakuum warm und kalt verformbar²⁾. Nebenbei entsteht bei der nassen Aufarbeitung eine Menge kolloides Titan als mausgraues Pulver, in erster Linie aus dem $TiCl_2$. Dieses Pulver besteht in der Hauptsache aus TiO und es läßt sich in keiner Weise auf Metall verarbeiten. Beim Zirkon liegen die Verhältnisse günstiger, weil das $ZrCl_4$ erst bei 450° siedet. Der Druck ist geringer, und es lassen sich größere Bomben anwenden. In der gleichen Weise entsteht aber Kolloid, und man muß sich auf den granalienförmigen Teil des Ausbringens beschränken. Nach einer neuen Arbeitsvorschrift³⁾ kann man die Explosion frühzeitig einleiten, wenn man die Natriumstücke mit Chlorat bepulvert. Hierdurch werden die Drucksteigerungen zwar gemildert, doch scheint die Einführung von Sauerstoff vom Standpunkt der Walzbarkeit bedenklich.

BILLY⁴⁾ schlug vor, die Umsetzung des Tetrachlorides in Anwesenheit von Wasserstoff durchzuführen. Die Nachprüfung ergab, daß dieses Verfahren, bei welchem man sich aus physikalischen

¹⁾ D. LELY u. L. HAMBURGER, Z. anorg. Chem. 87 (1914), 209.

²⁾ Im Gegensatz zu A. E. VAN ARKEL, Metallwirtschaft 1934, 511 und A. E. VAN ARKEL u. J. H. DE BOER, Z. anorg. u. allg. Chem. 148 (1925), 345 und J. H. DE BOER u. J. D. FAST, Z. anorg. u. allg. Chem. 187 (1930), 179.

³⁾ Privatmitteilung von A. E. VAN ARKEL.

⁴⁾ M. BILLY, Ann. Chim. (9) 16 (1921), 5.

Gründen auf sehr niedrige Temperaturen beschränken muß (Siedepunkt des Natriums 800°), außerordentlich viel Kolloid liefert, und daß das Metall rotbrüchig ist. An Stelle von Wasserstoff kann auch Argon verwendet werden. Neuerdings soll eine weitere Entwicklung dieses Verfahrens zu technischem Erfolg geführt haben¹⁾. Näheres war jedoch hierüber nicht zu erfahren.

Die Alkali-Doppelfluoride der genannten Metalle lassen sich mit Natrium reduzieren. Man arbeitet in eisernen Gefäßen bei einer Temperatur von maximal 800°. Die Salze müssen vorher gut entwässert oder geschmolzen werden. In dieser Weise wird Zirkon heute technisch dargestellt. Infolge der niedrigen Arbeitstemperatur entsteht wiederum Kolloid und das Metall ist kaltbrüchig. Besondere Schwierigkeiten ergeben sich aus der Schwerlöslichkeit des Alkali-fluorides, das nur mit großen Wassermengen ausgelöst werden kann. Bei Verwendung des Kaliumdoppelfluorides als Salz und des Natriums als Reduktionsmittel entstehen Kalium-Natriumlegierungen²⁾, die recht unangenehm für die weitere Verarbeitung sind. Man muß das Produkt in Alkohol eintragen. Die Anwesenheit von Kalium bewirkt Selbstentzündung. Nur bei genauer Einhaltung der stöchiometrischen Verhältnisse gelingt es einigermaßen, dieser Schwierigkeiten Herr zu werden, wenn kein Kaliumüberschuß vorhanden ist. Bei der Schmelzflußelektrolyse, für welche die Doppelfluoride vorgeschlagen wurden, liegen die Verhältnisse ähnlich. Es erfolgt durch das ausgeschiedene Alkalimetall stufenweiser Abbau zu niedrigem Fluorid. Kompaktes Metall kann unter diesen Bedingungen nicht erzielt werden, sondern nur Metallpulver. Dieses enthält wieder Kolloid, und es ist darum minderwertig.

Die thermische Dissoziation der Jodide gestattet, ein sehr reines, warm und kalt verformbares Metall zu erzeugen. Man dissoziiert nach VAN ARKEL³⁾ in einem auf 450° erhitzten Glasgefäß mit Fadentemperaturen von 1400° Titanjodid und reguliert den Strom entsprechend dem abnehmenden Fadenwiderstand nach.

Die Zersetzung des Chlorides in Anwesenheit von Wasserstoff wurde bereits von WEISS beschrieben⁴⁾. Auch hier soll die Abscheidung am glühenden Wolframfaden erfolgen, doch ist der Nutzeffekt sehr gering, wegen des Abbaus zu niedrigeren Stufen. Schließlich

¹⁾ Verfahren der Deutschen Gold- und Silberscheideanstalt.

²⁾ Patentanmeldung Nr. 35998 Philips' Gloeilampenfabriek Eindhoven.

³⁾ A. E. VAN ARKEL u. J. H. DE BOER, Z. anorg. u. allg. Chem. 148 (1925), 345.

⁴⁾ L. WEISS, DRP. 314791.

wurde auch die Aufspaltung der Halogenide mit H_2 im Hochspannungslichtbogen nach einem Verfahren der General Electric¹⁾ empfohlen. Neben dem Metall entsteht jedoch sehr viel Kolloid. Wenig Aussicht bieten die Verfahren von COPEAUX²⁾ der Zersetzung von TiJ_2 mit H_2 oder von $TiBr_2$ mit H_2 nach YOUNG³⁾, wegen der Schwierigkeiten, die mit der Herstellung der niederen Bromide und Jodide verknüpft sind.

Reduktion des Oxydes

Von den Metallen, die als Reduktionsmittel für die Oxyde in Betracht kommen, sind nur recht wenige verwendbar, sei es, daß die Affinität nicht ausreicht, sei es, daß Legierungsbildung eintritt. Infolgedessen scheiden aus die Alkalimetalle, das Aluminium und das Silicium. Von den Erdalkalimetallen kommt Lithium, das meist als Alkalimetall betrachtet wird, infolge des Preises, Beryllium wegen der Legierbarkeit und Magnesium wegen der schweren Löslichkeit des Oxydes nicht in Betracht. Mithin ist nur Calcium (Barium, Strontium) verwendbar, und zwar ausschließlich destilliertes Metall. Die von MARDEN für Th und V⁴⁾ empfohlene Arbeitsweise wurde weiter entwickelt, wobei die Reduktion im Argon ausgeführt wurde. Das Verfahren wurde anderweitig beschrieben⁵⁾. Grundsätzlich wird das Oxyd mit Drehspänen aus Calciummetall und geschmolzenem gepulvertem $CaCl_2/BaCl_2$ (75/25) gemischt, auf Briketts verpreßt und in einem innen elektrisch geheizten, mit Argon gefüllten Ofen zur Reaktion gebracht. Der Apparat ist im Schnitt auf Abb. 1 wiedergegeben. Er besteht aus einem allseitig mit Wasser gekühlten Ofenkörper, in welchen die wassergekühlten Elektroden mit Bakelitdichtungen eingeführt sind. Der Deckel trägt ein Vakuummeter, ein Schauglas, einen Stutzen für Vakuum bzw. für Argoneinlaß, und eine zentrale Bohrung, durch welche nötigenfalls eine Rührvorrichtung eingeführt werden kann. Die Heizung erfolgt durch einen Ofenkörper aus Sillimanit, der mit Megapyr bewickelt ist und mit Leichtigkeit 1100° zu erreichen gestattet. Er ist von der Eisenwand mit grobem Quarzpulver isoliert und stützt sich unten auf einen Schamotteblock ab.

¹⁾ AEG., DRP. 241423.

²⁾ H. COPEAUX u. E. DEFACQZ, Compt. rend. **147** (1908), 65.

³⁾ R. C. YOUNG u. W. C. SCHUMB, Journ. Am. chem. Soc. **52** (1930), 4233.

⁴⁾ J. W. MARDEN, Chem. Zbl. **1927**, II, 734; DRP. 441639; Industr. & Engin. Chemistry **19** (1), 97; **19** (7), 786.

⁵⁾ W. KROLL, Z. anorg. u. allg. Chem. **226** (1936), 28–30.

Der eigentliche Reaktionstiegel wird aus dünnem Blech hergestellt, damit man die Schmelze nach dem Versuch durch Schlag entfernen kann. Er paßt mit einem kleinen Spielraum in den dicken, eisernen Heiziegel, der die Temperatur im Ofen homogenisieren hilft. Von großer Wichtigkeit ist der Tiegeldeckel, der an Eisendrähten schwebend angeordnet wird. Derselbe erzeugt einen Stau des Calciumdampfes, so daß derselbe nur zum geringsten Teil in den übrigen Ofenraum entweicht. Bei Verwendung von Nichrom als Heizmaterial können ohne Benützung eines solchen Deckels Schwierigkeiten entstehen, weil die Wicklung mit Calcium reagiert (Legierungsbildung) und durchbrennt. Die Briketts werden in den dünnwandigen Reaktionstiegel eingesetzt. Man pumpt auf etwa 0,1 mm Hg aus bis zu einer Temperatur von 200°, wodurch alle Feuchtigkeit aus dem Ofen ausgetrieben wird, läßt darauf Argon 99,6%ig eintreten und sorgt dafür, daß der Gummiballon wegen der späteren Ausdehnung des Ofengases nicht zu stark aufgeblasen ist. Bei weiterem Aufheizen findet bei einer Temperatur von etwa 500° die Umsetzung statt, die mit einem Temperaturanstieg von höchstens 200° verbunden ist. Es ist entsprechend keine nennenswerte Drucksteigerung zu verzeichnen, was auf die Anwesenheit der Salze, die zum Schmelzen kommen, und des dickwandigen Eisentiegels zurückzuführen ist. Eine salzfreie Beschickung hingegen liefert infolge plötzlichen starken Temperaturanstieges einen hohen Überdruck, der nur mit sehr großen Querschnitten gegen die Gummiblase ausgeglichen werden kann. Außerdem läßt sich die salzfreie Beschickung nach der Umsetzung sehr schwer verarbeiten, da sie schwer löslich ist, und es bildet sich eine Menge Calciumtitanat. Dieses Calciumtitanat wider-

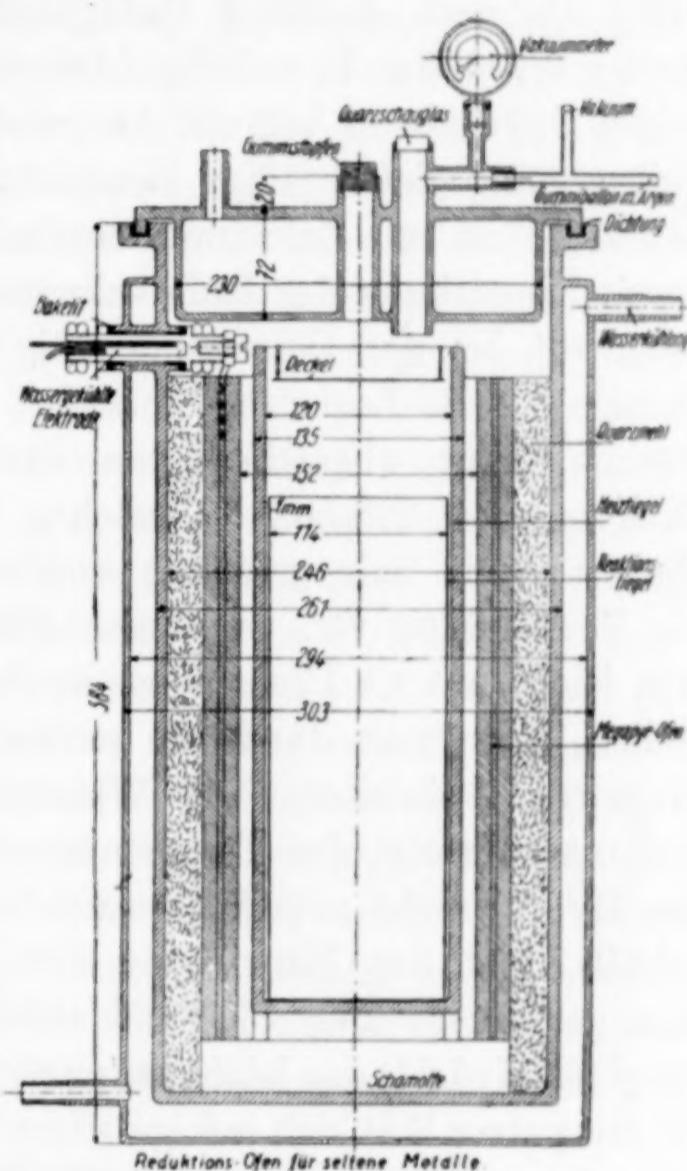


Abb. 1

steht der Einwirkung des Calciums auch bei einer zweiten Reduktion, und das gewonnene Produkt ist minderwertig. Die Beschickung wird nach dem Abkühlen aus dem Blechtopf entfernt, was durch leichte Hammerschläge bewirkt werden kann. Sie wird erst vorzerkleinert auf Erbsengröße, dann mit einer großen Menge Wasser und Salzsäure von steigender Stärke aufgelöst. Man schlämmt vom Kolloid ab. Nach chlorfreiem Auswaschen wird mit Alkohol entwässert und bei 110° getrocknet. Beispiel: Einsatz 770 g TiO_2 + 770 g Ca dest. + 1000 g $CaCl_2/BaCl_2$, maximal 1000° , 3 Stunden. Ausbeute: 348 g Ti = 76%. Dieses Titanpulver enthält noch niedriges Oxyd, da es begreiflicherweise nicht möglich ist, eine in allen Teilen völlig gleichmäßige Beschickung zusammenzustellen. Es sind deshalb Teile mit Calciumunterschub vorhanden. Obwohl die Salze durch Einwirkung des Erdalkalimetalles als stark reduzierende Subsalze mit bei der Umsetzung tätig sind, und nebenbei eine leichtflüssige Ca-Ba-Legierung entsteht, ist die Reaktion stets unvollständig, ganz abgesehen von dem Gleichgewicht, das zwischen Calcium und Titanoxyd besteht. Infolgedessen wird das Pulver abermals mit Salz gemischt und nachreduziert. Hierbei hat sich die Verwendung von CaH_2 als nützlich erwiesen. Das Hydrid läßt sich leicht aus Ca-Drehspänen in demselben Ofen unter Argon herstellen, wenn man durch die zentrale Bohrung mit einem Eisenrohr Wasserstoff einleitet. Die Wärmeentwicklung ist ungemein groß, und man verfolgt den Temperaturanstieg mit Thermoelement, damit das Hydrid nicht zum Schmelzen kommt. Hierdurch würde Ca eingehüllt, und der Einwirkung des Wasserstoffes entzogen werden. Man geht nicht über 750° und erzielt in dieser Weise ein schuppenförmiges Hydrid, das leicht zu pulvern ist. Das dem Titan zugesetzte Hydridpulver läßt sich infolge seiner Beschaffenheit sehr gut mischen, so daß es allenthalben zur Reaktion gelangt. Weiter hilft der nascierende Wasserstoff als kräftiges Reduktionsmittel nach. Der zweite Einsatz wird beispielsweise folgendermaßen weiter behandelt: 348 g Ti vom vorigen Versuch + 400 g $CaCl_2/BaCl_2$ (75/25) + 50 g Ca + 50 g CaH_2 (1000° , eine Stunde) Argon 99,6%. Ausbeute: 337 g Ti. Der Verlust bei dieser zweiten Behandlung ist, wie ersichtlich, gering. Ein Druckanstieg findet nicht statt, doch wird etwas H_2 entwickelt, der die Gummiblase aufbläst. Die Schmelze sintert stark zusammen, und es entsteht ein ziemlich einheitlicher Metallkörper, der zerkleinert, mit Wasser und starker Salzsäure behandelt wird.

Ergebnis

Die erzielten Produkte sind nach der Vakuumsinterung warm verformbar, jedoch stets mehr oder weniger kaltbrüchig. Infolge des Gleichgewichtes zwischen Ca und TiO_2 bzw. ZrO_2 bleibt etwas niederes Oxyd zurück, das die Kaltsprödigkeit verursacht. Das gewonnene Titan wird von konzentrierter Salzsäure kaum angegriffen. Die Warmverformbarkeit der beiden Metalle Ti und Zr beginnt bereits wenig über 200°, so daß selbst sauerstoffhaltiges sprödes Metall in der Hitze gebogen werden kann. Es wurde vergeblich versucht, die letzten Oxydreste mit starken Desoxydationsmitteln zu beseitigen. Alle verwendeten Metalle, Al, Si, Mn, Be, Th, V, Ta, Nb sowie Zr für Ti und Ti für Zr, versagten bei Zusätzen von 0,05% an steigend. Ein Desoxydationsmittel für Zr oder Ti ist demnach nicht bekannt. Der Sauerstoff läßt sich nicht mehr aus dem Metall entfernen, auch nicht beim Sintern oder Schmelzen im Hochvakuum.

Weiter wurde versucht, den Sauerstoff durch Auflösen des Ti in anderen Metallen zu beseitigen und durch Abdestillieren des überschüssigen Metalles bzw. durch ein nasses Verfahren reines Ti zu gewinnen. Ti löst sich bis zu 10% in flüssigem Pb und Sn, bis zu 12% in flüssigem Zn (Argon-Atmosphäre). Zn-Ti löst sich bis auf einen geringen Rückstand in Salzsäure, Pb-Ti sowie Sn-Ti besteht aus einem Gemenge der beiden Elemente, da Löslichkeit im flüssigen Zustand und völlige Unlöslichkeit im festen vorliegt. Man könnte das Pb oder Sn im Hochvakuum abdestillieren, wenn der Tiegel es aushielte, doch reagiert Ti mit allen bekannten feuerfesten Materialien. Kaltverformbares Ti erhält man nur nach dem Verfahren von VAN ARKEL und nach einem neuen Verfahren, das später beschrieben werden soll.

Anhang

Die Rohmaterialien für die Reduktion müssen einem besonderen Reinigungsprozeß unterzogen werden. Das TiO_2 kann nach einem der nachstehend beschriebenen Arbeitswege gereinigt werden. 1. Auflösen in konzentrierter Schwefelsäure und hydrolytische Spaltung nach Verdünnen durch Kochen. 2. Eintragen von $TiCl_4$ in Wasser und Eindampfen der Lösung. 3. Fällen von K_2TiF_6 mit NH_3 ; Abfiltrieren und Glühen. Das erste Verfahren ist laboratoriumsmäßig sehr schwer durchführbar, weil die Hydrolyse die Einhaltung genauer Bedingungen voraussetzt. In der Regel sind nur etwa 50% des Einsatzes in den ersten leicht erzeugbaren Fällungen enthalten.

Der Rest liefert schwer filtrierbare Niederschläge. Am raschesten läßt sich das TiO_2 nach dem Verfahren 2 darstellen. Man muß darauf bedacht sein, das $TiCl_4$ unter Kühlung im Abzug und sehr langsam einfließen zu lassen. Nach dem Verfahren Nr. 3 wird ein Produkt gewonnen, das hartnäckig Kalium zurückhält. Dieses Kalium ist bei der Ca-Reduktion sehr lästig, da es sich aus der Beschickung verflüchtigt und am Ofendeckel kondensiert wird, wo es beim Öffnen des Apparates zu brennen beginnt.

Was das Zirkon anbelangt, so hat sich folgende Trennungsweise herausgebildet: man löst das Oxyd, das mit Cer, Thorium und Aluminium verunreinigt ist, in Fluorwasserstoffsäure in der Platin-schale, filtriert vom Ce-Al- und Th-Fluorid ab, raucht mit H_2SO_4 ab, und fällt aus der mit NH_3 fast neutralisierten Lösung mit H_2O_2 als ZrO_3 . Hierdurch entfernt man Ti, allerdings unter geringer Einbuße an ZrO_2 . Auch Eisen wird bei dieser Arbeitsweise beseitigt.

Zusammenfassung

Es werden die chemischen und metallurgischen Bedingungen näher beschrieben, die für die Reduktion des Ti oder Zr aus ihren Halogen- oder Sauerstoffverbindungen berücksichtigt werden müssen. Ein Apparat zur Reduktion größerer Mengen des Oxydes mit Ca wird beschrieben. Das so gewonnene Metall ist warm verformbar, aber mehr oder weniger kaltbrüchig. Desoxydationsmittel zur Beseitigung des Sauerstoffrestes konnten nicht ausfindig gemacht werden.

Luxemburg, Laboratorium Bel'Air.

Bei der Redaktion eingegangen am 5. August 1937.

Amorphe und kristallisierte Oxydhydrate und Oxyde. XXXVII.¹⁾

Über die Beschleunigung der Luftoxydation des Eisen(II)-hydroxyds durch Blei(II)-hydroxyd bzw. Pb⁺⁺-Ionen, sowie den gitterrichtenden und gitterstabilisierenden Einfluß derselben

Von ALFONS KRAUSE, Z. ERNST und T. GRZEŚKOWIAK

Das mit einem Alkaliüberschuß gefällte Ferrohydroxyd oxydert sich an der Luft nicht vollständig, da dunkelfarbiges Ferroferrit entsteht. Die Ferroferritbildung beruht darauf, daß das während der Oxydation des Fe(OH)_2 sich bildende Metaferrihydroxyd oder γ -Hydroxyd infolge negativer Aufladung sich leicht mit der überschüssigen, noch verbliebenen Ferrohydroxydbase verbindet²⁾. Ganz ähnlich liegen die Verhältnisse, wenn man das aus Ferrosalzlösung mit überschüssigem Ammoniak gefällte Eisen(II)-hydroxyd in demselben Reaktionsgemisch durch einen Luftstrom oxydert³⁾. Im nicht alkalischen Medium dagegen ($\text{pH} \leq 5,2$) findet unter gleichen Versuchsbedingungen vollständige Oxydation zu Metaferrihydroxyd oder zu $\gamma\text{-FeOOH}$ statt.

Die Oxydation des Ferrohydroxyds im ammoniakalischen Milieu ist nach KRAUSE und ERNST⁴⁾ recht kompliziert. Dabei handelt es sich nämlich um zwei miteinander in Wettbewerb tretende Reaktionen, und zwar: Autoxydation des Fe(OH)_2 und die Ferroferritreaktion, deren Geschwindigkeiten für den Verlauf dieser Vorgänge maßgebend sind. Man muß sich das so vorstellen, daß das als Induktor fungierende Ferrohydroxyd (2 Moleküle Fe(OH)_2) einen Überschuß an Luftsauerstoff aufnimmt (ein Molekül O_2), wobei Oxy-

¹⁾ XXXVI. Mitteilung vgl. A. KRAUSE u. S. KRZYŻAŃSKI, Ber. (im Druck).

²⁾ A. KRAUSE, Z. anorg. u. allg. Chem. **174** (1928), 145; vgl. auch E. DEISS u. G. SCHIKORR, Z. anorg. u. allg. Chem. **172** (1928), 32.

³⁾ A. KRAUSE, Roczniki Chem. **16** (1936), 318.

⁴⁾ A. KRAUSE u. Z. ERNST, Ber. **69** (1936), 656; daselbst auch weitere Literatur.

dation zu Metaferrihydroxyd erfolgt und der Überschuß des Sauerstoffes (z. B. in Form von H_2O_2) „zwei weitere“ $Fe(OH)_2$ -Moleküle, die die Rolle des Akzeptors übernehmen, oxydieren kann. Werden aber „die beiden weiteren“ $Fe(OH)_2$ -Moleküle durch das entstandene Metaferrihydroxyd schneller gebunden als oxydiert, so findet Ferroferritbildung statt. Die Oxydation ist solchenfalls unvollständig¹⁾; das im Ferroferrit anwesende Ferroeisen ist gegen den Luftsauerstoff unempfindlich²⁾. Findet aber die Oxydation bzw. Autoxydation des Eisen(II)-hydroxyds in Gegenwart eines anderen Metallhydroxyds statt (z. B. $Mg(OH)_2$), so ist die Oxydation eine vollständige, falls die Menge des $Mg(OH)_2$ genügend groß ist. Die Wirkungsweise des $Mg(OH)_2$ ist so zu verstehen, daß dasselbe die Rolle der „beiden weiteren“ $Fe(OH)_2$ -Moleküle übernimmt und mit dem Metaferrihydroxyd Magnesiumferrit (statt Ferroferrit) bildet, wodurch die „beiden weiteren“, jetzt freien $Fe(OH_2)$ -Moleküle der Oxydation zugänglich werden. Man kann also sagen, daß Magnesiumhydroxyd die Luftoxydation des Ferrohydroxyds beschleunigt³⁾. Außer Magnesiumhydroxyd können auch andere Metallhydroxyde in ganz ähnlicher Weise die vollständige Oxydation des $Fe(OH)_2$ bewirken, worüber wir später ausführlicher berichten werden. Dabei könnte man allerdings einwenden, daß durch die Anwesenheit des fremden Metallhydroxyds die Oberfläche des Ferrohydroxyds vergrößert und dasselbe deswegen schneller oxydiert würde. Ein solcher Einfluß macht sich zweifellos bemerkbar, wie wir uns durch spezielle Versuche überzeugten. Doch ist dieser Einfluß von untergeordneter Bedeutung und hat mit der oxydationsfördernden spezifischen Wirkung von Metallkationen nichts zu tun.

Unter den Metallhydroxyden, welche diese Wirkung zeigten, zeichnete sich das Bleihydroxyd bzw. das Pb^{II} -Ion durch besondere Wirksamkeit aus. Es genügten bereits kleine Mengen, um eine vollständige Oxydation des $Fe(OH)_2$ im ammoniakalischen Medium zu erzielen. Bei 0,028 Mol $Pb(OH)_2$ auf 1 Mol $Fe(OH)_2$ wurde der gleiche Effekt erreicht wie bei 0,60 Mol $Mg(OH)_2$ auf 1 Mol $Fe(OH)_2$. Es ist anzunehmen, daß die Wirkung des Bleihydroxyds eine ganz ähnliche ist wie die des Mg-Hydroxyds, indem nämlich auch hier

¹⁾ Nur wenn die gefällten $Fe(OH)_2$ -Mengen außerordentlich klein sind, kann auch im ammoniakalischen Milieu vollständige Oxydation eintreten; genauere Angaben vgl. A. KRAUSE, Roczniki Chem. 16 (1936), 318 (Auszug deutsch).

²⁾ A. KRAUSE u. J. TULECKI, Z. anorg. u. allg. Chem. 213 (1933), 299; A. KRAUSE u. Z. ERNST, I. c. S. 661.

³⁾ A. KRAUSE, Z. anorg. u. allg. Chem. 174 (1928), 150.

mit der Bildung eines Bleiferrits zu rechnen ist oder zumindest eine solche zu erwarten ist. Außerdem muß aber noch das Bleihydroxyd in diesem System besondere Funktionen ausüben, welche mit der Oxydationsbeschleunigung des Fe(OH)_2 in Verbindung stehen sowie die Gitterstruktur des zu bildenden Oxydationsproduktes beeinflussen. Dabei ist die Menge des angewandten Pb-Salzes maßgebend, wie die in Tabelle 1 zusammengestellten Ergebnisse zeigen.

Die Versuche wurden derart ausgeführt, daß stets 3 g $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ in 100 cm³ Wasser bei 20°C gelöst wurden. In einer möglichst kleinen Wassermenge (1—5 cm³) lösten wir die entsprechende Bleisalzmenge, und zwar verwandten wir für unsere Versuchsreihe 0,025 g bis 1,6 g $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$. Die vermischten, filtrierten Lösungen wurden mit 100 cm³ einer verdünnten Ammoniaklösung versetzt, welche aus 13—15 cm³ 25%iger NH_3 -Lösung und 85—90 cm³ Wasser bereitet wurde. Beim Vermischen von FeSO_4 - und $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ -Lösungen schied sich Bleisulfat aus, welches durch dauerndes Umrühren möglichst gut zerteilt wurde. Bei darauffolgender Zugabe von NH_3 -Lösung wird das Bleisulfat zum Teil in Bleihydroxyd übergeführt, teils entstehen dabei lösliche Doppelsalze¹⁾, so daß in Lösung Pb^{++} -Ionen vorhanden sind. Bei Verwendung von gefälltem $\text{Pb}(\text{OH})_2$ statt $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ zeigten sich in keiner Beziehung Unterschiede. Ferner überzeugten wir uns, daß die Anwesenheit von Ammoniumnitrat keinen merklichen Einfluß auf die Oxydation des Fe(OH)_2 hatte. Das in 300 cm³-Erlenmeyerkolben befindliche Reaktionsgemisch (etwa 200 cm³) wurde nun mit einem ziemlich regen Luftstrom behandelt und zwar in der Regel 2 Stunden lang, mit Ausnahme des bleifreien Reaktionsgemisches, welches einen 4-stündigen Luftstrom beanspruchte. Nach 2 Stunden war nämlich in dieser Probe noch viel unverändertes Ferrohydroxyd vorhanden, welches die Ergebnisse verfälscht hätte. Die Ammoniakkonzentration betrug nach Fällung des Eisen(II)-hydroxyds etwa 0,8 n- NH_3 , nach vollendeter Oxydation etwa 0,6 n, da durch den Luftstrom etwas NH_3 fortgeführt wurde. Nach Abstellen des Luftstromes wurden die Reaktionsprodukte filtriert und bis zur Sulfatfreiheit ausgewaschen, auf Uhrgläser gebracht und an der Luft getrocknet. Ihre Zusammensetzung wurde durch Bestimmung des Pb-, Fe^{II} - und Fe^{III} -Gehalts ermittelt. PbSO_4 war in den Produkten nicht vorhanden oder nur spurenweise.

Das ohne Bleiionen luftoxydierte Präparat enthält ziemliche Mengen Ferroeisen, welche jedoch weit geringer sind als der Formel

¹⁾ Vgl. P. PASCAL, *Traité de Chimie minérale* 9 (Paris 1933), 242.

Tabelle 1

Nr.	Es wurde zu einer Lösung von 3 g $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ bei 20°C hinzugefügt	Molekulares Mischungsverhältnis $\text{PbO:Fe}_2\text{O}_3$	Die Analyse der oxydierten Trockenkörper ergab						
			% FeO	% PbO	% Fe_2O_3	% H_2O (Diff.)	Verhältnis $\text{FeO:Fe}_2\text{O}_3$	Verhältnis $\text{PbO:Fe}_2\text{O}_3$	Röntgenographischer Befund
1	0,000 g $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	—	10,50	—	77,10	12,40	1 : 3,30	—	Magnetitgitter
2	0,025 g $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	1 : 71,5	4,72	1,80	80,17	13,31	1 : 7,64	1 : 62,2	{ Magnetitgitter nebst wenigen und schwachen Goethitlinien
3	0,050 g $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	1 : 35,7	0	2,67	84,07	13,26	—	1 : 44,0	Interferenzen des Goethits
4	0,150 g $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	1 : 11,9	0	9,15	77,97	12,88	—	1 : 11,9	Gitter des $\gamma\text{-FeOOH}$
5	0,200 g $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	1 : 8,93	0	11,02	76,67	12,31	—	1 : 9,72	{ Goethitdiagramm mit verbreiterten Linien
6	0,400 g $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	1 : 4,46	0	23,30	63,85	12,85	—	1 : 3,83	Amorph
7	1,600 g $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	1 : 1,11	0	46,07	38,15	15,78	—	1 : 1,16	Amorph
8	0,800 g $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	$\text{MgO:Fe}_2\text{O}_3$ 1 : 1,66	0	% MgO 11,73	76,48	11,79	—	$\text{MgO:Fe}_2\text{O}_3$ 1 : 1,65	Diagramm des Magnesiumferrits

des Magnetits bzw. Ferroferrits $\text{Fe}(\text{FeO}_2)_2$ entspricht (Tabelle 1, Nr. 1). Trotzdem zeigte unser stark ferromagnetisches Präparat scharf die Linien des Magnetits, wobei die betreffenden Röntgenaufnahmen keine für den Goethit oder $\gamma\text{-FeOOH}$, charakteristischen Linien aufwiesen. Das ist um so merkwürdiger, als die Röntgenaufnahmen des in Tabelle 1, Nr. 8 genannten Magnesiumferrits von der Zusammensetzung $\text{MgO:Fe}_2\text{O}_3 = 1:1,65$ außer den Eigenlinien noch solche des $\gamma\text{-FeOOH}$ erkennen ließen. Offenbar kann also ein Magnetit von der Zusammensetzung $\text{FeO:Fe}_2\text{O}_3 = 1:3,30$ — abgesehen von röntgenographisch nicht auffindbaren Beimengungen — als selbständige Phase existieren, was auf Grund der von A. KRAUSE¹⁾ seinerzeit aufgestellten makromolekularen Formel für das Ferroferrit und seine Oxydationsprodukte verständlich ist. Geringe Blei- salzmengen (0,025 g $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$) fördern die Luftoxydation des $\text{Fe}(\text{OH})_2$ beträchtlich²⁾,

¹⁾ A. KRAUSE, Z. phys. Chem. (B) 26 (1934), 58.

²⁾ Zum Ferroferrit (Tabelle 1, Nr. 1) nachträglich im ammoniakalischen Medium zugegebenes Bleinitrat oder $\text{Pb}(\text{OH})_2$ ist ohne Wirkung.

der Ferroeisengehalt der fertigen Produkte sinkt deutlich, aber dennoch zeigte das Debyediagramm weiter Magnetitstruktur, allerdings neben einigen sehr schwachen und wenigen Linien des Goethits. Wachsende Bleinitratmengen beschleunigen die Oxydation immer mehr, und demgemäß haben die dabei entstehenden Ferrihydroxyde eine verschiedene Teilchengröße und auch eine verschiedene Kristallstruktur. (Prinzip der Häufungs- und Ordnungsgeschwindigkeit von HABER und die Kristallisationsregeln von G. TAMMANN¹). So entsteht in Gegenwart von Bleimengen, welche gerade zur vollständigen Oxydation ausreichen, das α -Hydrat mit einem deutlichen Röntgendiagramm. Noch größere Bleisalzmengen beschleunigen die Oxydation derart, daß die Ferrihydroxyde immer feinteiliger werden. Die Röntgenogramme dieser Präparate zeigen immer schwächere und undeutlichere Goethitlinien, bis schließlich bei $> 0,4$ g zugegebener $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ -Menge die Oxydationsprodukte röntgenographisch amorph werden. Bei einer bestimmten Bleisalzmenge aber (0,15 g $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$) entstand unerwartet in dieser Versuchsreihe das γ - FeOOH , welches sowohl röntgenographisch identifiziert wurde als auch dadurch, daß es nach Erhitzen auf 250—300°C von allen untersuchten Präparaten am stärksten ferromagnetisch war. [Bildung von γ - Fe_2O_3 ²]. Im Hinblick auf die Bildung des γ - FeOOH muß den Bleiionen außer ihrer oxydationsfördernden Rolle auch noch ein gitterrichtender und gitterstabilisierender Einfluß zugesprochen werden. Instabile Phasen können vielfach durch Beimengungen gewisser Stoffe ganz bedeutend stabilisiert werden, wofür das von KORDES³) untersuchte γ - Al_2O_3 mit Lithium als Stabilisator ein gutes Beispiel ist. Auch γ - Fe_2O_3 kann nach KORDES durch geringe Mengen FeO oder Wasser stabilisiert werden. Die stabilisierende Wirkung von Pb auf γ - Fe_2O_3 (und auch auf γ - FeOOH) war daran zu erkennen, daß wir das bleihaltige γ -Hydroxyd (Tabelle 1, Nr. 4) längere Zeit auf etwa 400° erhitzen konnten, ohne daß das betreffende γ - Fe_2O_3 seinen starken Ferromagnetismus einbüßte, während reines

¹⁾ G. TAMMANN, „Kristallisieren und Schmelzen“, Leipzig 1903, S. 148ff.; F. HABER, Ber. 55 (1922), 1717; A. KRAUSE, K. MORONIÓWNA u. E. PRZYBYLSKI, Z. anorg. u. allg. Chem. 219 (1934), 203.

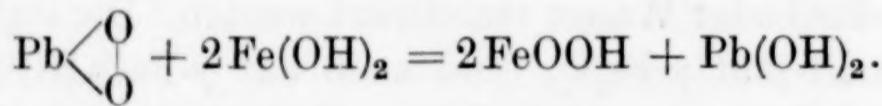
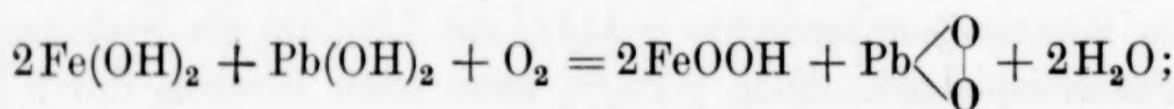
²⁾ Literatur über γ - Fe_2O_3 vgl.: J. W. MELLOR, A comprehensive treatise on inorganic and theoretical chemistry 13, Tl. II (1934), 774; ferner in „Active Iron II“ von L. A. WELD u. O. BAUDISCH, Chem. Reviews 15 (1934), 50 ff. und im Handbuch „Hydroxyde u. Oxydhydrate“ von R. FRICKE u. G. F. HÜTTIG, Leipzig 1937, S. 316.

³⁾ E. KORDES, Z. Kristallogr. (A), 91 (1935), 193.

γ -FeOOH¹⁾ bei gleicher Behandlung seine ferromagnetischen Eigenschaften bald verlor. Die Anwesenheit von Blei verzögert also deutlich den Übergang von γ -Fe₂O₃ in α -Fe₂O₃. Erst beim stärkeren Glühen verschwindet praktisch der Ferromagnetismus dieser Präparate.

Außer der spezifischen Wirkungsweise der Pb⁺⁺-Ionen ist in unserem System noch mit der Bildung von Bleiferrit zu rechnen, welches als röntgenographisch amorphe Beimengung mehr oder weniger in sämtlichen fertigen Präparaten vorhanden ist²⁾. Das Bleiferrit (Tabelle 1, Nr. 7) wird erst nach stärkerem Glühen röntgenkristallinisch und stark ferromagnetisch. Es ist anzunehmen, daß in dem ammoniakalischen Reaktionsgemisch zunächst nur Adsorptionsverbindungen von Pb(OH)₂ und Ferrihydroxyd entstehen. Das genügt allerdings, um die Wasserstoffe des genannten Ferrihydroxyds zu „blockieren“, so daß die im ammoniakalischen Medium sonst leicht eintretende Ferroferritbildung vereitelt wird. Demzufolge wird das betreffende, nunmehr freie Ferro-eisen der Oxydation ausgesetzt. Die Hauptrolle des Bleihydroxyds in unserem System ist jedoch die eines Sauerstoffüberträgers, offenbar infolge vorübergehender Bildung eines Blei(II)-peroxyds. Da aber im Laufe der Zeit die Bindung zwischen Pb(OH)₂ und Ferrihydroxyd immer mehr verfestigt wird, entsteht schließlich wahres Bleiferrit. Dadurch wird das Bleihydroxyd aus dem System entfernt und die Kette bricht ab.

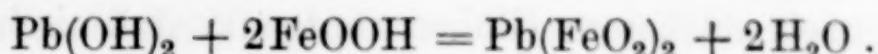
Folgende Gleichungen bringen die hier obwaltenden Verhältnisse zum Ausdruck:



¹⁾ Das γ -FeOOH kann nach A. KRAUSE, K. MORONIÓWNA u. E. PRZYBYLSKI (l. c.) durch Luftoxydation von gefälltem FeCO₃ oder nach A. KRAUSE [Z. anorg. u. allg. Chem. 174 (1928), 145] auch durch Luftoxydation von gefälltem Fe(OH)₂ erhalten werden. Beide Präparate wurden durch die Silberferritsynthese sowie magnetisch und röntgenographisch im Jahre 1934 identifiziert (l. c.). Trotz dieser Tatsachen behauptet FRICKE in dem Handbuch „Hydroxyde und Oxydhydrate“, Leipzig 1937, S. 320, diese Präparate seien sogenannte „gelbe Hydroxyde“ von unbestimmter Struktur und stellt sich damit auf den bereits veralteten Standpunkt des vor 8 Jahren erschienenen GMELIN's Handbuch d. anorg. Chem. (Eisen), 8. Aufl., Teil B, Lfg. 1, Berlin 1929.

²⁾ Durch Behandlung der Eisen(III)-hydroxyd-Präparate mit kalter 1 n-NaOH konnte kein Blei herausgelöst werden. — Wir benutzten eine Röntgenapparatur von Siemens mit Fe-K-Strahlung bei 45 kV, 8 mAmp. und 10 bis 20 Minuten Belichtungsdauer.

Der Abbruch der Kette läßt sich durch folgende Gleichung veranschaulichen:



Die angeführten Gleichungen machen keinen Anspruch auf Vollständigkeit. Es ist wohl sicher, daß außerdem in unserem System die Oxydation des Ferrohydroxyds auch so verlaufen kann, daß dasselbe teils als Induktor, teils als Akzeptor auftritt¹⁾.

Die Annahme der Bildung einer Blei(II)-peroxydverbindung scheint auf Grund anderer Versuche gerechtfertigt, welche neuerdings von KRAUSE und KAPITAŃCZYK²⁾ mit hochkonzentrierten Laugen ausgeführt wurden. Gibt man nämlich zu einer 18 bis 20 n-NaOH einige Tropfen Merck's Perhydrol (30%ige H_2O_2) hinzu, so entsteht eine schöne Blaufärbung, falls geringe Mengen Mn(II)-salz, Pb(II) oder zweiwertiges Eisen zugegen sind. Dreiwertiges Eisen dagegen gab keinen Farbeffekt. Wahrscheinlich entstehen dabei Perverbindungen des Mn(II), Pb(II) usf., offenbar in kolloider Zerteilung, welche unter anderem auch die Bildung von Natriumpercarbonat hervorrufen könnten, das bekanntlich blau gefärbt ist³⁾. Vielleicht bildet sich auch durch Zersetzung derselben Ozon.

Zusammenfassung

Das mit überschüssigem Ammoniak gefällte $\text{Fe}(\text{OH})_2$ wird in dem Reaktionsgemisch durch einen Luftstrom nicht vollständig oxydiert, da schwarzes Ferroferrit entsteht, welches das Röntgenogramm des Magnetits zeigt. Bei Zugabe kleiner Bleinitratmengen wird die Oxydation des $\text{Fe}(\text{OH})_2$ ganz außerordentlich beschleunigt, indem mit wachsenden Pb-Salzmengen der Reihe nach ein Fe^{II}-ärmeres Ferroferrit nebst geringen Mengen Goethit, weiter Fe^{II}-freie Eisen(III)-oxyhydrate, nämlich $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Goethit) und schließlich röntgenographisch amorphe Produkte auftreten. Dementsprechend werden die Präparate immer feinteiliger. Unter bestimmten Versuchsbedingungen, welche im Text näher besprochen sind, kann auch $\gamma\text{-FeOOH}$ entstehen, welches röntgenographisch und magnetisch

¹⁾ Vgl. R. ABEGG's Handbuch d. anorg. Chem. IV, 3. Abt., 2 Tl. B., Lfg. 1, S. 13ff. (1930); A. BACH, Compt. rend. **124** (1897), 952; W. MANCHOT u. F. GLASER, Z. anorg. Chem. **27** (1901), 420; C. ENGLER u. J. WEISSBERG, Kritische Studien über d. Vorgänge bei d. Autoxydation, Braunschweig 1904; H. WIELAND, Über den Verlauf der Oxydationsvorgänge, Stuttgart 1933; A. KRAUSE u. Z. ERNST, l. c.

²⁾ A. KRAUSE u. K. KAPITAŃCZYK, Koll.-Ztschr. (im Druck).

³⁾ E. H. RIESENFELD u. B. REINHOLD, Ber. **42** (1909), 4377.

identifiziert wurde. In allen Fällen ist außerdem mit der Bildung von Bleiferrit zu rechnen, welches jedoch röntgenographisch amorph ist und erst nach stärkerem Glühen röntgenkristallinisch und stark ferromagnetisch wird.

Die Wirkungsweise des Bleis in dem genannten System kann durch eine Kettenreaktion zum Ausdruck gebracht werden (Gleichungen im Text), wobei das entstehende Pb(II)-peroxyd als Sauerstoffüberträger wirkt. Die Kette kommt mit der Bildung des Bleiferrits zum Abbruch, das anfangs nur als Adsorptionsverbindung in dem ammoniakalischen Reaktionsgemisch auftritt. Überdies übt das Blei einen gitterrichtenden und gitterstabilisierenden Einfluß aus.

Der Direktion des Fundusz Kultury Narodowej danken wir auch an dieser Stelle für die Gewährung eines Stipendiums einem von uns (Z. ERNST).

Posen (Polen), Institut für anorganische Chemie der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 27. Juli 1937.

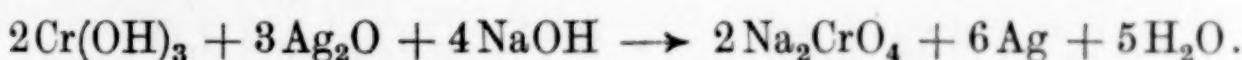
Über die Oxydation des Chrom(3)-oxyds durch Silberoxyd

Von RAGNAR LYDÉN

Die Beobachtung, daß die Salze des dreiwertigen Chroms durch Silberoxyd in Chromate überführt werden können, ist von MENEGHINI¹⁾ gemacht worden. Diese Umsetzung wurde so bewerkstelligt, daß Chromhydroxyd mit Silberoxyd und Alkalihydroxydlösung gekocht wurde. Bei der Oxydation des Chromhydroxyds zu Alkalichromat wurde das Silberoxyd angeblich zu einem niedrigeren Silberoxyd von der Zusammensetzung Ag_4O reduziert. Unter diesen Voraussetzungen sollte also die Umsetzung gemäß der Gleichung

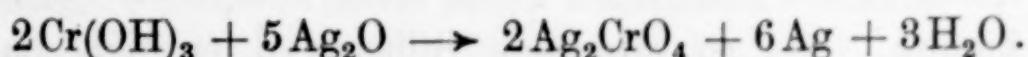


verlaufen. Da man aber die Existenz eines Silberoxydes von der obenerwähnten Zusammensetzung nunmehr als äußerst zweifelhaft bezeichnet und die Produkte, die früher als Silbersuboxyd beschrieben worden sind, als Adsorptionen von kolloidem Silber an das normale Oxyd auffaßt, muß die Umsetzung zwischen Silberoxyd und Chromhydroxyd in einer Lösung von Alkalihydroxyd folgendermaßen formuliert werden:



Nach dieser Gleichung wird also das Silberoxyd ohne Zwischenstufen zu metallischem Silber reduziert.

Obwohl das Silberoxyd recht schwerlöslich ist ($2,16 \cdot 10^{-4}$ Mol im Liter bei 25°), reagiert doch die gesättigte Lösung desselben infolge der weitgehenden Dissoziation des gelösten Anteils stark alkalisch. Beachtet man diese Tatsache, so findet man, daß es nicht unbedingt nötig ist, dem Reaktionssystem Chromsalz-Silberoxyd-Wasser Alkalihydroxyd hinzuzufügen, da das gelöste Silberoxyd in der Form von dissoziiertem Silberhydroxyd die Funktion der Base übernehmen kann. Neben metallischem Silber bildet sich unter diesen Bedingungen praktisch unlösliches Silberchromat nach der Gleichung

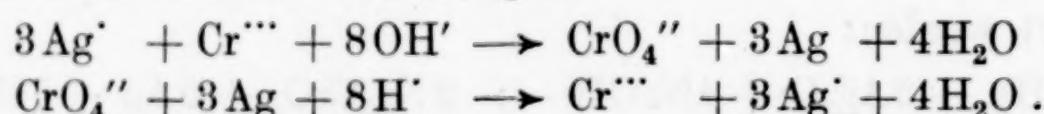


¹⁾ D. MENEGHINI, Gazz. chim. ital. **42**, I (1912), 134.

Der Zweck der vorliegenden Untersuchung war, festzustellen, inwiefern die Oxydations- und Basenwirkung des Silberoxyds in Wasserlösung sich auch dem wasserfreien geglühten Chrom(3)-oxyd gegenüber geltend macht. Die ausgeführten Versuche ergaben, daß die Umsetzung, der Schwerlöslichkeit des Chrom(3)-oxyds ungeachtet, bei der Temperatur des siedenden Wasserbades ziemlich schnell erfolgt. Auch bei Zimmertemperatur (22—23°) wurde eine recht bemerkenswerte Umsetzungsgeschwindigkeit beobachtet. Die Reaktion, die sich nach der stöchiometrischen Gleichung



vollzieht, wird dadurch hervorgerufen, daß das Silberoxyd, indem es sich auflöst, Silberhydroxyd bildet, dessen Silberionen das dreiwertige Chrom in die sechswertige Form überführen. Diese Oxydationswirkung des Silberions, dreiwertigen Chromverbindungen gegenüber, macht sich nur in dem Falle geltend, daß die Lösung alkalisch reagiert, welche Bedingung durch die Anwesenheit der von dem Silberoxyd in der Wasserlösung erzeugten Hydroxylionen erfüllt wird. In saurer Lösung wirken die Silberionen auf dreiwertige Chromverbindungen überhaupt nicht ein, was auch selbstverständlich ist, da die Chrom(6)-verbindungen in Gegenwart von Wasserstoffionen metallisches Silber in Silberion oxydieren, wobei Chrom(3)-verbindungen entstehen. Die Reaktionsbedingungen ergeben sich aus den schematischen Gleichungen:



Daß die Oxydation des dreiwertigen Chroms durch die Einwirkung der einfachen Silberionen verursacht wird, beweist die Tatsache, daß z. B. ammoniakalische Silberlösungen keine Einwirkung auf die Chromiverbindungen ausüben.

Experimentelle Resultate

Das zu den Versuchen benutzte Chrom(3)-oxyd wurde aus Ammoniumbichromat durch Erhitzen dargestellt, mit heißem Wasser sorgfältig ausgewaschen und dann im elektrischen Widerstandsofen auf 1100° erhitzt. Das Silberoxyd wurde aus Silbernitrat mit carbonatfreiem Kaliumhydroxyd ausgefällt und gut ausgewaschen, bis in dem Waschwasser Kaliumion nicht mehr analytisch nachgewiesen werden konnte. Das so erhaltene Silberoxyd enthielt nach dem Trocknen im Exsikkator über Schwefelsäure 99,05% Ag_2O .

Die Versuche wurden in der Weise ausgeführt, daß eine Mischung von genau abgewogenen Mengen Chrom(3)-oxyd und Silberoxyd mit Wasser im Glaskolben unter Rückfluß auf dem Wasserbade erhitzt wurde. Der Kolben wurde während des Erhitzen oft geschüttelt. Nach bestimmter Reaktionsdauer wurde das Erhitzen unterbrochen und die Reaktionsmischung analysiert. Die Analyse wurde so bewerkstelligt, daß man zur Überführung des in der Mischung noch vorhandenen, unveränderten Silberoxyds in -chlorid, Ammoniumchloridlösung in Überschuß zufügte. Die so erhaltene Mischung wurde zwecks Auslösens des entstandenen Silberchlorids und des bei der Umsetzung gebildeten Silberchromats mit starker Ammoniaklösung geschüttelt. Der in Ammoniak unlösliche Teil, welcher aus unverändertem Chrom(3)-oxyd und metallischem Silber bestand, wurde abfiltriert und mit ammoniakalischer Ammoniumnitratlösung ausgewaschen, bis das Filtrat keine Silberverbindungen mehr enthielt. Aus dem so isolierten, aus metallischem Silber und unverändertem Chrom(3)-oxyd bestehenden Rückstand wurde das Silber mit verdünnter Salpetersäure ausgelöst und durch Filtrieren von dem ungelöst gebliebenen Chrom(3)-oxyd getrennt. Das Chrom(3)-oxyd wurde nach dem Glühen im Porzellantiegel gewogen. Aus der abfiltrierten Silbernitratlösung wurde das Silber als Silberchlorid gravimetrisch bestimmt.

Die Versuchsresultate sind in der untenstehenden Tabelle angegeben. Die Gewichtsmengen des Silberoxyds beziehen sich auf reines Silberoxyd und sind auf Grund des oben angegebenen Prozentgehaltes des Silberoxydpräparates berechnet.

Ver- suche	Ausgangsstoffe			Reak- tions- dauer in Std.	Reaktionsprodukte		Molzahlen bei der Umsetzung $\text{Cr}_2\text{O}_3 : \text{Ag}_2\text{O}$
	Cr_2O_3 in g	Ag_2O in g	H_2O in cm^3		Zu CrO_3 oxy- dierte Cr_2O_3 - Menge in g	Zu Ag redu- zierte Ag_2O - Menge in g	
I	0,6080	2,5455	25	65	0,2223	1,0147	1 : 2,99
II	1,0162	1,0052	25	72	0,1230	0,5560	1 : 2,96
III	1,0320	1,0394	25	72	0,1302	0,5877	1 : 2,96
IV	1,5376	7,4684	25	144	0,7608	3,4914	1 : 2,98
V	0,8560	0,9142	50	42	0,1010	0,4579	1 : 2,97
VI	0,8624	1,4022	50	42	0,1484	0,6746	1 : 2,98
VII	0,6208	1,3427	50	48	0,1342	0,6173	1 : 3,02
VIII	0,4762	0,9653	50	65	0,1086	0,4894	1 : 2,96
IX	1,0186	4,0363	50	65	0,3886	1,7703	1 : 2,99
X	1,5252	4,9832	50	106	0,5606	2,5558	1 : 2,99
XI	0,2410	2,0026	50	168	0,0982	0,4590	1 : 3,07

Um nachzuweisen, daß die Umsetzung zwischen Chrom(3)-oxyd und Silberoxyd in Wasser auch bei Zimmertemperatur verläuft,

wurden einige Versuche derart ausgeführt, daß abgewogene Mengen Chrom(3)-oxyd und Silberoxyd mit Wasser in Glasröhren in einer Schüttelmaschine bei einer Temperatur von 22—23° ununterbrochen geschüttelt wurden. Nach bestimmter Reaktionsdauer wurde der Inhalt der Röhren in oben beschriebener Weise analysiert. Die Versuchsresultate ergeben sich aus der untenstehenden Tabelle.

Ver- suche	Ausgangsstoffe			Reak- tions- dauer in Std.	Reaktionsprodukte		Molzahlen bei der Umsetzung $\text{Cr}_2\text{O}_3 : \text{Ag}_2\text{O}$
	Cr_2O_3 in g	Ag_2O in g	H_2O in cm^3		Zu CrO_3 oxy- dierte Cr_2O_3 - Menge in g	Zu Ag redu- zierte Ag_2O - Menge in g	
I	0,456	1,0496	50	86	0,0323	0,1458	1 : 2,96
II	0,456	1,0856	50	156	0,0498	0,2233	1 : 2,94
III	0,456	1,0328	50	230	0,0620	0,2860	1 : 3,02

Die Umsetzungsgeschwindigkeit im Reaktionssystem Chrom(3)-oxyd-Silberoxyd-Wasser ist natürlich sowohl von der Oberflächengröße des Chrom(3)-oxyds, als auch von der aktiven, d. h. der gelösten und in Silber- und Hydroxylionen gespaltenen Masse des Silberoxyds abhängig. Die Geschwindigkeit des Vorganges



wodurch die Silber- und Hydroxylionen in der Lösung neugebildet werden, ist selbstverständlich der Oberflächengröße des Silberoxyds proportional. Aus den Versuchsresultaten gehen diese Beziehungen zwischen den Mengen der Ausgangsstoffe und der Reaktionsprodukte auch deutlich hervor.

Hinsichtlich der Funktion der Silber- und Hydroxylionen kann die Umsetzungsgleichung in folgender Form wiedergegeben werden:



Da das Chrom(3)-oxyd keine nachweisbare Löslichkeit besitzt, kann man annehmen, daß das Chrom(3)-oxyd durch Adsorption von Silberoxyd als Zwischenstufe Silberchromit bildet, worin eine Elektronenverschiebung zwischen dreiwertigem Chrom und Silberionen zur Bildung von metallischem Silber und Chromat führt.

Helsingfors (Finnland), Chemisches Laboratorium der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 3. August 1937.

**Die Bildung von Liesegangringen
bei der Fällung von basischem Mercurichlorid
in Abwesenheit eines Gels**

Von BINAYENDRA NATH SEN¹⁾

In einer früheren Abhandlung²⁾ ist über die Bildung von Liesegangringen aus Jod in Abwesenheit eines Gels berichtet worden. Die Ringe wurden in wässriger Lösung und in Gegenwart von Fremdelektrolyten erhalten. Es soll hier nun die Bildung periodischer Bänder beschrieben werden, die sich aus basischem Mercurichlorid in rein wässriger Lösung und in Abwesenheit eines Fremdelektrolyten bilden. Obwohl man ganz allgemein angenommen hat, daß die Gegenwart eines Gels für die Entstehung derartiger periodischer Bänder von Niederschlägen erforderlich sei, so sind doch neuerdings Beispiele bekannt geworden³⁾, bei denen LIESEGANG'sche Ringe in Abwesenheit eines Gels entstehen, und der vorliegende Fall ist ein weiteres Beispiel einer solchen Fällung.

Die gewählte Reaktion ist die Wechselwirkung von Mercurichlorid und Natriumpyroborat. Wenn Mercurichlorid mit Borax in Reaktion tritt, bildet sich ein roter Niederschlag von basischem Mercurisalz. Bei bestimmten Konzentrationsgebieten des einen Reaktionsteilnehmers erschien der Niederschlag in Form von Ringen. Man fand jedoch, daß selbst unter den günstigsten Konzentrationsverhältnissen bei Ausführung der Reaktion in Reagenzröhren nur Streifen gebildet wurden, zwischen denen reaktionslose Räume lagen. Die Streifen waren zickzackförmig. Führte man die Versuche jedoch in engeren Röhren aus, so wurden Ringe erhalten. Dies bestätigt Beobachtungen von LLOYD und MORAVEK⁴⁾ sowie Angaben des Verfassers²⁾ bei der Bildung von periodischen Ringen des Jods.

¹⁾ Aus dem Englischen übersetzt von I. KOPPEL.

²⁾ B. N. SEN, Monatsh. **67** (1935), 10.

³⁾ H. W. MORSE, Journ. phys. Chem. **34** (1930), 1554; E. S. HEDGES, Journ. chem. Soc. London **1929**, 2779; W. M. FISCHER u. A. SCHMIDT, Rocz. Chemji **6** (1926), 404; Chem. Zbl. **1927**, I, 2809; N. R. DHAR u. R. N. MITTRA, Nature **129** (1932), 761.

⁴⁾ F. E. LLOYD u. V. MORAVEK, Journ. phys. Chem. **36** (1931), 1514.

Es wurden deswegen die Versuche in engen Röhren von 8,1 und 4,2 mm Innendurchmesser ausgeführt, wobei die folgenden Ergebnisse erzielt wurden. Die günstigsten Konzentrationen der Boraxlösung für die Ringbildung lagen zwischen 0,1707 m und 0,07541 m. Die Konzentration des Mercurichlorides übt bemerkenswerterweise keinen begünstigenden Einfluß auf die Bildung der Ringe aus.

In das Rohr wurden 2 ccm Mercurichloridlösung gegeben und dann mit 2 ccm Boraxlösung vorsichtig überschichtet. Der Niederschlag begann zu erscheinen und man erhielt zuerst eine dicke Schicht des Niederschlages; später begann die Fällung sich abzusetzen unter Bildung periodischer Ringe. Diese waren in dem Rohr von 8,1 mm stabiler als in dem von 4,2 mm, wenn im übrigen die Konzentrationen der Reaktionsteilnehmer dieselben waren. Die Zahl der Ringe war jedoch in den Röhren von 8,1 mm geringer, als in denen von 4,2 mm bei denselben Konzentrationen.

Die Zahl der Ringe wuchs mit der Verdünnung der Natriumpyroboratlösung, während die Konzentration von Mercurichlorid augenscheinlich keinen Einfluß auf die Zahl der gebildeten Ringe hatte. Die Ringe waren jedoch bei den verdünnten Lösungen weniger beständig als bei den konzentrierteren Lösungen (im Gebiet der günstigen Konzentrationen). In allen Fällen waren die Ringe mehr als 10 Minuten beständig.

In konzentrierteren Lösungen war die Dicke der Ringe größer als in verdünnteren Lösungen; die Dicke war auch erheblicher in Rohren von größerem Durchmesser als in solchen von kleinerem Durchmesser.

Wenn Mercurichlorid in der oberen und $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ in der unteren Schicht war, fand keine Bildung von Ringen statt; der rote Niederschlag von basischem Mercurichlorid setzte sich in Zickzackstreifen ab. Auch in Reagenzrohren erfolgte keine Bildung von Ringen, wenn man die Lage der Lösungen vertauschte; es wurden unzählige Streifen erhalten wie vorher. Die Versuche sind bei 26°C ausgeführt worden. Bei Steigerung der Temperatur wird die Bildung der Ringe unterdrückt, und es werden keine periodischen Bänder des Niederschlages erhalten.

Sonnenlicht begünstigt die Bildung der Ringe nicht.

Herrn Dr. P. NEOGI, Senior-Professor der Chemie am Presidency College, spreche ich meinen Dank aus für die Überlassung der Hilfsmittel zur Ausführung dieser Arbeit.

Burdwan (Bengal), Burdwan Ray College, Chemistry Department.

Bei der Redaktion eingegangen am 4. Juli 1937.

Substituierte Cyano-Kobaltiate. IV.

Aquo-Pentacyano-Kobaltisäure und ihre Salze

Von PRIYADA RANJAN RAY und NIHAR KUMAR DUTT¹⁾

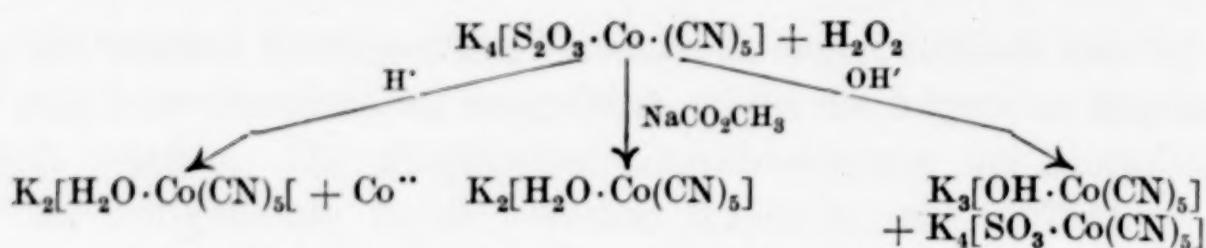
In einer früheren Mitteilung von RAY und GUPTACHAUDHURI²⁾ wurden Darstellung und Eigenschaften der komplexen Diaquo-tetracyano-Kobaltsäure und ihrer Salze beschrieben. Das komplexe Natrium-diaquo-tetracyano-kobaltiat wurde erhalten durch Oxydation von Natrium-disulfito-tetracyano-kobaltiat [RAY, CHACKRABARTY³⁾] mit konzentrierter Salpetersäure, wobei der zuerst gebildete Disulfatokomplex in den Diaquokomplex durch Hydrolyse übergeht. Dieser Vorgang legte den Gedanken nahe, daß eine ähnliche Oxydation auch zur Bildung eines Aquo-pentacyano-kobaltiates aus dem Thiosulfato-pentacyano-kobaltiat führen könnte. Auf die wahrscheinliche Bildung jener Verbindung war bereits von RAY⁴⁾ hingewiesen. Man fand jedoch, daß die Oxydation von $K_4[S_2O_3 \cdot Co \cdot (CN)_5]$ in saurer Lösung immer anormale Ergebnisse lieferte, indem der zuerst gebildete Aquo-cyanokomplex sich zersetzte. Selbst die Einwirkung von neutralem H_2O_2 führte zur Zersetzung wegen der bei der Reaktion freigemachten Mineralsäure (H_2SO_4). Diese wurde daher durch vorherigen Zusatz von Natriumacetat abgestumpft. Die Lösung war dann gepuffert und der pH -Wert während der Oxydation mit H_2O_2 blieb konstant. Ein geringerer pH -Wert als unter den obigen Bedingungen führte zur teilweisen Zersetzung des Komplexes. Andererseits war bei einem größeren pH , also etwa bei Zusatz von Ammoniak, das Produkt mit Hydroxo- und Sulfitoverbindungen verunreinigt.

¹⁾ Aus dem englischen Manuskript übersetzt von I. KOPPEL, Berlin.

²⁾ P. R. RAY u. T. GUPTACHAUDHURI, Z. anorg. u. allg. Chem. 220 (1934), 154.

³⁾ P. R. RAY u. S. C. CHACKRABARTY, Z. anorg. u. allg. Chem. 211 (1933), 173.

⁴⁾ P. R. RAY, Journ. Indian chem. Soc. 1927, 327.



In der vorliegenden Mitteilung werden Darstellung und Eigenschaften einiger Salze vom Typus $\text{M}_2[\text{H}_2\text{O} \cdot \text{Co}(\text{CN})_5]$, worin $\text{M} = \text{NH}_4$, Li , Na , K , Ag , $\frac{1}{2}\text{Ca}$, $\frac{1}{2}\text{Sr}$, $\frac{1}{2}\text{Ba}$, $\frac{1}{2}\text{Cd}$, $\frac{1}{2}\text{Pb}_2\text{O}$ und H , beschrieben. Aus der Lösung des Kaliumsalzes der komplexen Aquo-pentacyano-Kobaltisäure wurde das Silbersalz durch Fällung mit einer Silbernitratlösung erhalten. Aus dem Silbersalz konnte man die anderen Salze durch doppelte Zersetzung mit den entsprechenden Jodiden gewinnen, außer beim Blei und Cadmium; diese Salze stellte man durch direkte Fällung dar.

Die Konstitution der Aquo-pentacyano-kobaltate ist nach chemischen und physikalischen Verfahren endgültig festgestellt worden. Eine bemerkenswerte Tatsache, die im Laufe der vorliegenden Untersuchung beobachtet wurde, ist die Bildung eines blauen Silbersalzes, welches einer stabilen Verbindung mit der Koordinationszahl 5 entspricht. Dieser Typus findet sich in der Literatur nur selten. Man gewann das Salz durch Entwässerung des gelben $\text{Ag}_2[\text{H}_2\text{O} \cdot \text{Co}(\text{CN})_5]$ über H_2SO_4 im Vakuum, wobei das komplex gebundene Wasser vollständig entfernt wird und ein tiefblaues Pulver von $\text{Ag}_2[\text{Co}(\text{CN})_5]$ entsteht. Dies blaue Silbersalz zeigt sehr geringen Paramagnetismus und verhält sich demnach magnetisch wie die 6-zähligen Kobaltikomplexe, die alle diamagnetisch sind. Einfaches Kobaltcyanid erwies sich als paramagnetisch, und sein Suszeptibilitätswert entspricht 13,6 Weiss-Magnetonen für 1 Kobaltatom nach RAY und GUPTACHAUDHURI¹⁾. Diese Tatsache deutet darauf hin, daß die blaue Verbindung mit der Koordinationszahl 5 des Kobalts ein vollkommener Komplex ist und nicht ein einfaches Doppelsalz vom Typus $2\text{AgCN} \cdot \text{Co}(\text{CN})_3$. Es verhält sich magnetisch, wie die Nickelkomplexe mit 4-zähligem Kobalt, also etwa wie Nickel-Dimethylglyoxim, Nickel-Dicyandiamidin, Nickelbiguanid usw., welche alle nach RAY²⁾ diamagnetisch sind. Diese Ähnlichkeit kann möglicherweise darauf zurückgeführt werden, daß die Verbindungen dieselbe effektive Atomnummer, nämlich 34, haben:

$$(\text{Co}(\text{CN})_5)'' = \text{Co}^{'''} + 5\text{CN}' = 24 + 2 \cdot 5 = 34$$

$$\text{Ni}(\text{DH})_2 = \text{Ni}^{''} + 2\text{DH}' = 26 + 4 \cdot 2 = 34$$

¹⁾ P. R. RAY u. T. GUPTACHAUDHURI, I. c.

²⁾ P. R. RAY, Presidential Address, Indian Science Congress 1932.

DH₂ oder DH·H = 1 Molekül Dimethylglyoxim; jedes Radikal von Dimethylglyoxim nimmt 2 Koordinationsstellen ein.

Die blaue Verbindung sollte bei völliger Reinheit diamagnetisch sein; der schwache Paramagnetismus, der höchstens auf 2 Weiss-Magnetonen ansteigt, ist wahrscheinlich vollständig auf Verunreinigung mit Co^{II} oder Co^{III} zurückzuführen, die durch geringe Zersetzung des Ausgangsproduktes entstanden sind.

Die freie Aquo-pentacyano-Kobaltisäure ist auch hergestellt und näher untersucht worden. Die Leitfähigkeitswerte in wässriger Lösung zeigen deutlich, daß die Säure ungefähr so stark ist, wie Schwefelsäure bei 30°C; etwas geringere Werte sind auf das große Volumen des Komplexions zurückzuführen. Aus der Lösung der Säure wird durch Zink, Magnesium oder Eisen Wasserstoff frei.

Bei 118° verliert die komplexe Säure H₂O und HCN, und es bildet sich eine blaue Verbindung der Zusammensetzung Co(CN)₃, das Kobaltcyanid, welches auch betrachtet werden kann als Kobaltsalz der Hexacyano-Kobaltisäure: 2Co(CN)₃ = Co[Co(CN)₆] [vgl. RAY und GUPTACHAUDHURI¹].

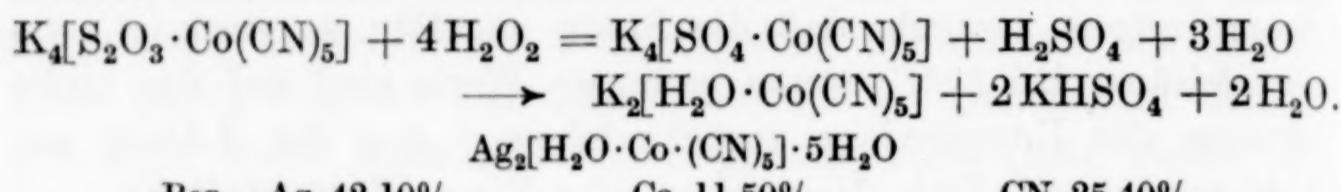
Versuche

I. Silber-aquo-pentacyano-kobaltat

4 g Kalium-thiosulfato-pentacyano-kobaltat in 200 cm³ kaltem Wasser wurden mit 2 g reinem kristallisiertem Natriumacetat und 8–10 cm³ Perhydrol unter Rühren versetzt. Das Gefäß mit dem Gemisch stand über Nacht in eiskaltem Wasser. Am nächsten Tage wurde die Lösung auf dem Wasserbade 2 Stunden erhitzt, wobei das verdampfte Wasser ersetzt und die Lösung von Zeit zu Zeit auf komplexes Thiosulfat oder Sulfit geprüft wurde. Diese Prüfung erfolgte folgendermaßen: einige Kubikzentimeter der Lösung wurden in einem Reagenzglase mit Silbernitrat versetzt; das gebildete Silbersalz filtrierte man ab und wusch es frei von Perhydrol. Dann wurde der Niederschlag des Silbersalzes mit verdünnter Schwefelsäure zur Prüfung auf S₂O₃²⁻ und SO₃²⁻ gekocht. Der Zusatz von Natriumacetat in der angegebenen Menge ist wesentlich, um die Reinheit des Produktes zu sichern. Wenn die Lösung ganz frei war von SO₃²⁻, filtrierte man sie und verdünnte auf etwa 1 Liter mit heißem Wasser. Dann setzte man eine Lösung von 3–3,5 g Silbernitrat in 10 cm³ Wasser tropfenweise unter dauerndem Rühren zu, bis die

¹) P. R. RAY u. T. GUPTACHAUDHURI, *l. c.*

obenstehende Flüssigkeit farblos war. Ein Überschuß von Silbernitrat ist zu vermeiden, um die Abscheidung von Silberacetat zu verhindern. Das Silbersalz wurde erhalten als voluminöser, gelber Niederschlag. Man wusch ihn durch Dekantieren mit heißem Wasser, bis er frei war von $\text{SO}_4^{''}$, Ag^+ und Na^+ . Der Niederschlag wurde von Zeit zu Zeit an einem Platindraht auf Na geprüft. Man filtrierte ihn durch einen Büchnertrichter und trocknete im Vakuum über konzentrierter Schwefelsäure; schließlich ließ man ihn an der Luft stehen, bis konstantes Gewicht erreicht war.



Ber. Ag 42,10% Co 11,50% CN 25,40%
Gef. „ 42,2, 42,3% „ 11,5; 11,55% „ 25,6; 25,5%

Das Silbersalz bildet ein hellgelbes Pulver, das in Wasser und verdünnten Mineralsäuren unlöslich ist, sich aber in frischem Zustand in Ammoniak löst. Beim Kochen mit Alkali zersetzt es sich unter Bildung eines schwarzen Niederschlages von Silberoxyd. Mit konzentrierter Salzsäure erhält man Silberchlorid und die Komplexsäure, welche zum Teil zerfällt. Bei Behandlung mit konzentrierter Schwefelsäure in der Kälte wird das gelbe Salz blau infolge Zersetzung; selbst das komplexgebundene Wasser wird entfernt, da das wasserfreie Aquosalz gleichfalls gelb ist. Dieselbe Änderung erfolgt bei Entwässerung über konzentrierter H_2SO_4 im Vakuum. Das Salz ist etwas löslich im Überschuß von Alkalijodiden und HJ , wobei wahrscheinlich Doppelsalze wechselnder Zusammensetzung entstehen.

Das wasserhaltige Salz mit 5 Molen Kristallwasser verliert das Wasser vollständig bei sorgfältiger Trocknung über konzentrierter H_2SO_4 . Die Farbe dieses wasserfreien, komplexen Aquosalzes ist gleichfalls gelb wie die der wasserhaltigen Verbindung.

Eine derartig entwässerte Probe gab folgende Analyse:

$\text{Ag}_2[\text{H}_2\text{O} \cdot \text{Co} \cdot (\text{CN})_5]$ Ber. Ag 51,00% Co 13,94% N 16,50%
Gef. „ 50,80% „ 13,80% „ 16,46%

2. Silber-pentacyano-kobaltat

Wasserhaltiges oder wasserfreies gelbes Aquo-pentacyano-kobaltat von Silber gibt beim Trocknen bis zum konstanten Gewicht im Vakuum über konzentrierter H_2SO_4 ein tiefblaues Produkt, indem alles Wasser der ursprünglichen Verbindung abgegeben wird. Die Zusammensetzung entspricht dann der Formel $\text{Ag}_2[\text{Co}(\text{CN})_5]$.

Eine Probe der Zusammensetzung $\text{Ag}_2[\text{H}_2\text{O}\cdot\text{Co}\cdot(\text{CN})_5]\cdot\frac{1}{3}\text{H}_2\text{O}$ erlitt beim Trocknen bis zur Gewichtskonstanz im Vakuum über H_2SO_4 einen Gewichtsverlust von 5,6% Wasser. Dies steht in völliger Übereinstimmung mit dem berechneten Wert.

Eine Analyse des blauen Produktes ergab

$\text{Ag}_2[\text{Co}(\text{CN})_5]$	Ber. Ag 53,30	Co 14,60	CN 32,10%
	Gef. „ 53,30	„ 14,75	„ 32,0 „

Das blaue Salz ist sehr unbeständig; in Berührung mit feuchter Luft wird es sehr schnell gelb unter Rückbildung des Aquokomplexes.

Magnetische Suszeptibilitäten des gelben und des blauen Silbersalzes

Wie bereits angegeben, ist die Zusammensetzung des blauen Salzes einzigartig; man hat hier ein Beispiel für einen Kobaltkomplex mit der Koordinationszahl 5, welche in der Literatur nur selten vorkommt. Magnetische Messungen zeigen, daß die blaue Verbindung in Wirklichkeit ein Komplex mit 5 Liganden und nicht ein Doppelsalz vom Typus $2\text{AgCN}\cdot\text{Co}(\text{CN})_3$ ist.

Die Messungen wurden in einer CURIE'schen Waage bei 30° ausgeführt.

Salz	$\chi_m \cdot 10^6$	$\chi_M \cdot 10^6$	$\rho_{\text{Weiß}}$
$\text{Ag}_2[\text{H}_2\text{O}\cdot\text{Co}\cdot(\text{CN})_5]$ gelb	- 0,2675	- 113,2	-
$\text{Ag}_2[\text{Co}(\text{CN})_5]$ blau	+ 0,1596	64,64	1,97

3. Kalium-aquo-pentacyano-kobaltiat

Diese Verbindung erhielt man durch doppelte Umsetzung des frisch hergestellten feuchten Silbersalzes mit Kaliumjodid. Das feuchte Silbersalz aus 6 g $\text{K}_4[\text{S}_2\text{O}_3\cdot\text{Co}\cdot(\text{CN})_5]$ wurde in einer Porzellanreibschale mit einer warmen Lösung von 4,2 g KJ verrieben. Das Gemisch erwärmte man dann auf dem Wasserbad, wodurch das Silberjodid sich zusammenballte und die darüber stehende rot-gelbe Lösung klar wurde. Man ließ die Lösung eine Zeitlang stehen und filtrierte durch einen Goochtiegel. Das Filtrat muß von Ag^+ und J^- -Ionen frei sein. Es wurde dann im Vakuumexsikkator über konzentrierter Schwefelsäure völlig eingedampft.

$\text{K}_2[\text{H}_2\text{O}\cdot\text{Co}(\text{CN})_5]$	Ber. K 27,40	Co 20,70	CN 45,57%
	Gef. „ 27,44, 27,20	„ 20,70, 20,50	„ 45,50 „

Das Kaliumsalz stellt eine sehr hygroskopische, glasige, gelbe Masse dar; es ist in Wasser löslich und reagiert neutral gegen Lackmus. Die Lösung gibt Niederschläge mit vielen Salzen von schweren Metallen. Die verdünnte Lösung ist in der Hitze und gegen verdünnte Mineralsäuren ganz beständig. Konzentrierte Lösung zersetzt sich beim Kochen mit Säuren, wobei HCN abgegeben wird unter Bildung des Diaquo-tetracyanokomplexes. Beim Trocknen über konzentrierter H_2SO_4 im Vakuum erlitt das wasserfreie Kaliumsalz keinen merklichen Gewichtsverlust.

Kryoskopische Messungen. Der Dissoziationsgrad α bei $0^\circ C$ des Salzes in wässriger Lösung wurde bestimmt aus der Gefrierpunktserniedrigung der Lösung.

g Salz in 100 g Wasser	Gefrierpunktserniedrigung Δ in $^\circ C$	Mol.- Gewicht $= m$	VAN'T HOFF's Faktor $i = M/m$	Dissoziations- grad $\alpha = \frac{i-1}{2}$
1,5695	0,135	209	1,36	0,18
0,7847	0,070	202	1,41	0,205

Beweglichkeit des komplexen Anions. Zur Bestimmung der Beweglichkeit des komplexen Anions wurde das Äquivalentleitvermögen des Kaliumsalzes bei $29^\circ C$ ermittelt. λ_∞ , das äquivalente Leitvermögen bei unendlicher Verdünnung wurde aus λ_v , dem äquivalenten Leitvermögen bei der Verdünnung v erhalten mit Hilfe der WALDEN'schen Formel $\lambda_\infty = \lambda_v (1 + n_1 n_2 \cdot 0,692 v^{-1/2})$, worin n_1 und n_2 die Wertigkeiten von Anion und Kation bei unendlicher Verdünnung sind¹⁾.

$\frac{1}{2}K_2[H_2O \cdot Co \cdot (CN)_5]$							$t = 29^\circ C$
v (in Litern) =	16	32	64	128	256	512	1024
λ_v =	79,9	84,3	95,3	104,3	115,7	125,8	133,5
λ_α =	107,5	105,4	111,8	117,29	124,7	133,3	144,4

Die Werte bei den höheren Konzentrationen sind ziemlich gering, woraus hervorgeht, daß das Salz in konzentrierten Lösungen verhältnismäßig weniger dissoziiert ist.

Eine ähnliche Abweichung wird auch bei der Berechnung der Basizität des Komplexions beobachtet. Nach der Regel von OSTWALD-WALDEN-BREDIG ist $\lambda_{1024} - \lambda_{32} = 10 B$ (Basizität). Im vorliegenden Falle findet man $138,5 - 84,3 = 54,2 = 10 \cdot 5,4$, also einen sehr hohen Wert für die Basizität, woraus folgt, daß λ_{32} zu

¹⁾ P. WALDEN, Leitvermögen der Lösungen 1924, S. 33.

gering ist. Für die äquivalente Leitfähigkeit bei unendlicher Verdünnung können wir $144,4 \text{ Ohm}^{-1}$ annehmen.

Da $\lambda_{\infty} = l_a + l_e$ (wo l_a und l_e die äquivalenten Beweglichkeiten von Anion und Kation sind), ist die Beweglichkeit von $\frac{1}{2}[\text{H}_2\text{O} \cdot \text{Co} \cdot (\text{CN})_5]'' = 144,4 - 74,55 = 69,85 \text{ Ohm}^{-1}$ (für $K = 74,55 \text{ Ohm}^{-1}$).

Der entsprechende Wert für $[\text{S}_2\text{O}_3 \cdot \text{Co}(\text{CN})_5]''''$ ist 93,0 Ohm. Demnach ist der relative Ionenradius für das komplexe Aquo-pentacyano-Ion $93,0/69,85 = \sim 1,33$; vgl. RAY, CHAKRABARTY, l. c. Dieser höhere Wert für das komplexe Aquo-pentacyan-Ion im Vergleich zum Thiosulfato-pentacyan-Ion mit dem größeren Thiosulfatradikal im Komplex deutet auf lockere Bindung der Aquogruppe und die Möglichkeit einer Hydratation des komplexen Aquo-pentacyan-Ions. Dies ist in Übereinstimmung mit der Tatsache, daß das komplexe Aquo-pentacyan-Ion viel weniger stabil ist als das komplexe Thiosulfation, wie die Eigenschaften zeigen.

4. Natrium-aquo-pentacyano-kobaltiat

Das Salz wurde hergestellt durch doppelte Umsetzung des feuchten Silbersalzes mit einer Lösung von Natriumjodid wie im früheren Falle; man trocknete im Vakuum über konzentrierter H_2SO_4 .

$\text{Na}_2[\text{H}_2\text{O} \cdot \text{Co}(\text{CN})_5]$	Ber. Na 16,97	Co 21,77	CN 47,90%
	Gef. „ 16,80	„ 21,60	„ 47,90 „

In den Eigenschaften ist das Natriumsalz dem Kaliumsalz sehr ähnlich. Man erhält es als sehr hygroskopische, glasige, gelbe Masse. Es wird durch verdünntes Alkali in der Kälte nicht zersetzt. Beim längeren Kochen jedoch wird die Lösung trübe und schwarz unter Abscheidung von $\text{Co}(\text{OH})_3$.

5. Lithium-aquo-pentacyano-kobaltiat

Die Verbindung wurde hergestellt durch doppelte Zersetzung des feuchten Silbersalzes mit einer Lithiumjodidlösung.

$\text{Li}_2[\text{H}_2\text{O} \cdot \text{Co}(\text{CN})_5]$	Ber. Li 6,33	Co 26,70	CN 58,90%
	Gef. „ 6,40	„ 26,90	„ 58,90 „

Das Salz war eine hellgelbe, sehr hygroskopische glasige Masse, die den übrigen Alkalosalzen ähnlich ist.

6. Ammonium-aquo-pentacyano-kobaltiat

Hergestellt durch doppelte Umsetzung von feuchtem Silbersalz mit einer Lösung von Ammoniumjodid.

$(\text{NH}_4)_2[\text{H}_2\text{O}\cdot\text{Co}\cdot(\text{CN})_5]$			
Ber. NH ₄ 14,80	Co 24,50	N (gesamt) 40,60%	
Gef. „ 15,20	„ 24,60	„ „ 40,40 „	

Das Salz bildet eine sehr hygroskopische, glasige, hellgelbe Masse, die den Alkalosalzen ähnlich ist.

7. Basisches Blei-aquo-pentacyano-kobaltiat

Bei der Behandlung einer verdünnten Kaliumsalzlösung mit einer Lösung von basischem Bleiacetat in der Kälte erhielt man das basische Bleisalz der komplexen Säure als cremefarbigen kristallinen Niederschlag. Er wurde durch Dekantieren mit eiskaltem Wasser gewaschen, bis er frei von Kalium war. Man filtrierte den Niederschlag durch einen Büchnertrichter und trocknete im Vakuum über konzentrierter H₂SO₄, sodann ließ man das Salz bis zur Gewichtskonstanz an der Luft liegen.

$\text{PbO}\cdot\text{Pb}[\text{H}_2\text{O}\cdot\text{Co}\cdot(\text{CN})_5]\cdot 5\text{H}_2\text{O}$	Ber. Pb 57,0	Co 8,10	CN 17,90%
	Gef. „ 57,40	„ 8,40	„ 18,20 „

8. Cadmium-aquo-pentacyano-kobaltiat

Dies Salz wurde hergestellt durch Fällen einer Lösung des rohen Kaliumsalzes, wie bei Oxydation von $\text{K}_4(\text{S}_2\text{O}_3\cdot\text{Co}\cdot(\text{CN})_5)$ entsteht, mit Cadmiumsalzlösung in der Kälte. Der hellgelbe kristallinische Niederschlag wurde mit eiskaltem Wasser sulfatfrei gewaschen, so dann filtriert, im Vakuum über konzentrierter H₂SO₄ teilweise getrocknet und schließlich bis zum konstanten Gewicht an der Luft liegengelassen.

$\text{Cd}[\text{H}_2\text{O}\cdot\text{Co}\cdot(\text{CN})_5]\cdot 5\text{H}_2\text{O}$	Ber. Cd 27,50	Co 14,40	CN 31,90%
	Gef. „ 27,50	„ 14,30	„ 31,80 „

9. Calcium-aquo-pentacyano-kobaltiat

Hergestellt durch doppelte Zersetzung des Silbersalzes mit einer CaJ₂-Lösung. Die filtrierte Lösung wurde im Vakuum über konzentrierter H₂SO₄ bis zur Trockne verdunstet und schließlich in Luft zu konstantem Gewicht gebracht.

$\text{Ca}[\text{H}_2\text{O}\cdot\text{Co}(\text{CN})_5]\cdot 5\text{H}_2\text{O}$	Ber. Ca 11,86	Co 17,50	CN 38,60%
	Gef. „ 11,75	„ 17,30	„ 39,0 „

Rotgelbe glasige Masse, den Alkalosalzen ähnlich. Die Erdalkalosalze sind jedoch nicht hygroskopisch und lassen sich an der Luft trocknen.

10. Strontium-aquo-pentacyano-kobaltiat

Hergestellt aus dem Silbersalz und einer SrJ₂-Lösung, wie vorher beschrieben.

$\text{Sr}[\text{H}_2\text{O} \cdot \text{Co} \cdot (\text{CN})_5] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	Ber. Sr 22,70	Co 15,30	CN 33,80%
	Gef. „ 22,60	„ 15,20	„ 33,44 „

In den Eigenschaften dem Calciumsalze ähnlich.

II. Barium-aquo-pentacyano-kobaltiat

Hergestellt aus feuchtem Silbersalz und einer BaJ_2 -Lösung wie vorher.

$\text{Ba}[\text{H}_2\text{O} \cdot \text{Co}(\text{CN})_5] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	Ber. Ba 34,48	Co 14,80%
	Gef. „ 34,56	„ 14,80 „

Den anderen Erdalkalisalzen ähnlich.

12. Aquo-pentacyano-Kobaltisäure

Das feuchte Silbersalz aus 12 g $\text{K}_4[\text{S}_2\text{O}_3 \cdot \text{Co} \cdot (\text{CN})_5]$ wurde im Porzellanmörser mit einer Lösung von Jodwasserstoff zerrieben. Den Überschuß von HJ zersetzte man durch frisches Silbersalz. Die Lösung muß auch sorgfältig von Silberion befreit werden. Die rote Lösung wurde vom gefällten AgJ abfiltriert und dann im Vakuum über konzentrierter H_2SO_4 eingedampft und nach völliger Trocknung analysiert.

$\text{H}_2[\text{H}_2\text{O} \cdot \text{Co}(\text{CN})_5]$	Ber. Co 28,23	CN 62,20%
	Gef. „ 28,58	„ 62,50 „

Die Säure bildet eine rotbraune glasige Masse, die in kaltem Wasser sehr löslich ist. Die Lösung färbt Lackmus rot, löst Zink und Magnesium in der Kälte sowie Eisen und Aluminium in der Hitze unter Entwicklung von H_2 ; Metallcarbonate werden unter CO_2 -Entwicklung gelöst. Eine verdünnte Lösung der Säure kann ohne Zersetzung gekocht werden. Die feste Säure jedoch zersetzt sich langsam schon wenig oberhalb Raumtemperatur, wobei HCN merklich wird. Die feste Säure ist sehr hygroskopisch.

Kryoskopische Messungen. Das Molekulargewicht der Säure in wässriger Lösung wurde nach dem Gefrierpunktsverfahren bestimmt.

g Säure in 100 g Wasser	Gefrierpunkts- erniedrigung Δ in $^{\circ}\text{C}$	Mol.- Gewicht aus $\Delta = m$	VAN'T HOFF's Faktor $i = M/m$ (ber.)	Dissoziations- grad $\alpha = \frac{i-1}{2}$
1,0850	0,10	195	1,07	0,035
0,5425	0,05	195	1,07	0,035

Die Ergebnisse zeigen, daß die Säure bei diesen Verdünnungen nur wenig dissoziiert ist; die Verdünnung hat also nur geringen

Einfluß auf die Dissoziation bei 0°. Dies erscheint anormal im Hinblick auf das ziemlich hohe Leitvermögen der Säurelösung bei 30°C (vgl. unten).

Wahrscheinlich erfolgt Assoziation in gewissem Umfange bei niedriger Temperatur.

Leitvermögen. Die Äquivalentleitfähigkeit der Säurelösung wurde bei 30°C bei verschiedenen Verdünnungen gemessen:

v (in Litern) =	16	32	64	128	256	512	1024	2048
λ_v . . . =	212,3	226	234,8	250,3	269	287,5	308,4	329

Die Werte zeigen, daß die Säure ungefähr ebenso stark ist wie Schwefelsäure bei 30°; die etwas geringeren Werte sind dem großen Volumen des Komplexions im Vergleich zum SO_4^{2-} -Ion zuzuschreiben.

Kobaltcyanid

Wenn man die gepulverte und getrocknete Säure mehrere Stunden bei 118—120° im Luftbad trocknet, geht sie unter Verlust von H_2O und HCN in eine tiefblaue Masse über; $\text{H}_2[\text{H}_2\text{O} \cdot \text{Co}(\text{CN})_5] = \text{Co}(\text{CN})_3 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{HCN}$.

Eine ähnliche Umwandlung war früher beobachtet worden bei der komplexen Diaquosäure $\text{H}[(\text{H}_2\text{O})_2\text{Co}(\text{CN})_4] \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$; vgl. RAY, GUPTA CHAUDHURI, *l. c.*

$\text{Co}(\text{CN})_3$	Ber. Co 43,07	CN 56,93 %
	Gef. „ 43,0	„ 57,20 „

Calcutta, University College of Science, Chemical Laboratory.

Bei der Redaktion eingegangen am 1. August 1937.

Untersuchungen über die Amide der Alkalimetalle

Metallamide. II. Mitteilung¹⁾

Von R. JUZA, K. FASOLD und CHR. HAEBERLE²⁾

Mit einer Abbildung im Text

Vor kurzem haben wir die Ergebnisse unserer Untersuchungen über die Amide der ersten und zweiten Gruppe des periodischen Systems zusammengestellt und unter Verwendung von Literaturangaben ausgewertet¹⁾; der experimentelle Teil zu dieser Arbeit wird in der vorliegenden und der in diesem Heft folgenden Mitteilung gebracht. In dieser Arbeit wird zunächst die Reindarstellung der Amide der Alkalimetalle beschrieben. Anschließend werden die Ergebnisse von Dichte- und Schmelzpunktsbestimmungen und von thermochemischen Untersuchungen an diesen Amiden mitgeteilt.

I. Präparate

Für die Herstellung der Alkalimetallamide erschien uns die schon lange bekannte Umsetzung der Alkalimetalle mit flüssigem Ammoniak bei Anwesenheit eines Katalysators am geeignetsten³⁾, da man bei dieser Darstellungsmethode die Einwirkung von Luftsauerstoff und Feuchtigkeit auf die Alkalimetalle und die sehr empfindlichen Amide am leichtesten vermeiden kann. Die Umsetzung mit flüssigem Ammoniak geht bei den verschiedenen Alkalimetallen mit sehr verschiedener Geschwindigkeit vor sich. Die Bildung der Amide von Lithium und Natrium erforderte viele Tage; diese Amide wurden in abgeschmolzenen, starkwandigen Bombenrohren hergestellt. In verhältnismäßig kurzer Zeit war hingegen die Umsetzung bei Kalium-, Rubidium- und Caesium-Amid beendet. Für diese Amide konnte man daher eine Apparatur verwenden, bei der

¹⁾ I. Mitteilung: R. JUZA, Z. anorg. u. allg. Chem. **231** (1937), 121.

²⁾ Die Untersuchungen über Lithium- und Natriumamid wurden von CHR. HAEBERLE, die über Kalium-, Rubidium- und Caesiumamid von K. FASOLD durchgeführt.

³⁾ Vgl. z. B. O. RUFF u. E. GEISEL, Ber. **39** (1905), 828.

das Auftreten hoher Drucke durch wiederholtes Ablassen des entwickelten Wasserstoffs vermieden wurde.

Lithiumamid. 1–2 g Lithium „Kahlbaum“ wurde unter Petroleum von der Oxydschicht befreit, rasch mit Filtrierpapier getrocknet und dann in ein starkwandiges Bombenrohr von 2,5 cm Innendurchmesser und 40 cm Länge geworfen. Das Rohr war vorher mit reinem, trockenen Stickstoff (Osram) gefüllt worden. In das Bombenrohr gab man ferner ein platiniertes Platinnetz von etwa 10 cm² als Katalysator und einen Glaskern zum Abschlagen des gebildeten Präparates von der Wand. Das Rohr wurde sodann evakuiert; anschließend wurde Ammoniak, das mit Ätznatron und Natriumdraht sorgfältig gereinigt war, über dem Lithiummetall verflüssigt. Nachdem in dem Bombenrohr etwa 8 cm hoch Ammoniak kondensiert war, wurde das Rohr in eine Kapillare von sehr kleinem Innendurchmesser ausgezogen, abgeschmolzen und an einen sonnigen und sicheren Platz gestellt, auf dem gelegentlich vorkommende Explosionen keinen Schaden anrichten konnten. Nach etwa 8 Tagen war im allgemeinen die zunächst blaue Lösung entfärbt. Bisweilen war eine sehr viel längere Zeit zur vollständigen Umsetzung erforderlich, ohne daß ein Grund dafür angegeben werden kann. Aus der Lösung war das Präparat in Kristallen von etwa 1 mm Größe auskristallisiert. Es wurde dann die Kapillare abgebrochen und der bei der Reaktion entwickelte Wasserstoff und das über-

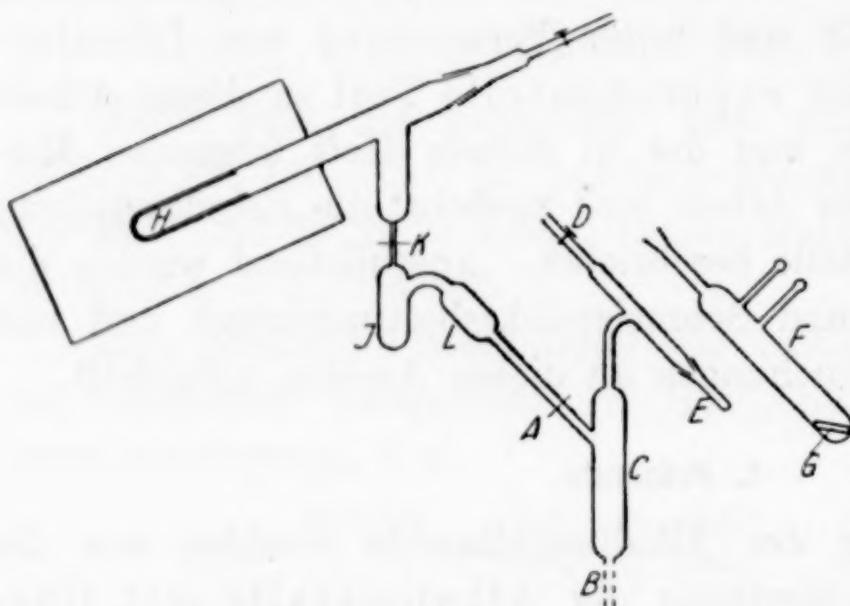


Abb. 1. Apparatur
zur Herstellung von Alkalimetallamiden

schüssige Ammoniak abgelassen. Nachdem man den Ansatz des Rohres abgesprengt hatte, setzte man auf das Bombenrohr eine kleine Abfüllapparatur, ähnlich dem in Abb. 1 auf der rechten Seite gezeichneten Gefäß F, gasdicht auf und füllte das Präparat in die vorher mit Stickstoff gefüllten Glaskirschen dieses Gefäßes um. Auch bei allen weiteren Operationen mit den Amiden wurde stets unter Stickstoff gearbeitet.

In Tabelle 1 sind die Analysen der so hergestellten Präparate angegeben, sie geben nicht ganz 100%¹⁾. Dieser Fehler ist wahrscheinlich darauf zurückzuführen, daß das verwendete Metall nicht ganz oxydfrei war. Bei jenen Alkalimetallen (Rubidium und Caesium), die in einer geschlossenen Apparatur hergestellt, destilliert und umgesetzt worden sind, sind diese Abweichungen nicht aufgetreten.

¹⁾ Die Lithium- und auch die Natriumamidpräparate waren durch Glassplitter und durch Platin, das sich von dem Platinnetz losgelöst hatte, etwas verunreinigt, was bei den Analysen und Versuchen berücksichtigt wurde.

Tabelle 1
Präparate

Präparat	% Me	% NH ₂	Summe	Dauer	Verwendung
LiNH₂ (ber. 30,2 % Li, 69,8 % NH ₂)					
1	29,8	69,0	98,8	23 Tage	D, K ¹⁾
2	30,3	69,1	99,4	7 "	D, K
3	29,9	68,6	98,5	8 "	K, R
NaNH₂ (ber. 58,9 % Na, 41,1 % NH ₂)					
1	58,2	40,7	98,9	6 Tage	D
2	58,1	40,5	98,6	6 "	D
3	58,4	40,8	99,2	12 "	K
4	58,2	40,8	99,0	8 "	K, R
KNH₂ (ber. 70,9 % K, 29,1 % NH ₂)					
1	70,8	28,9	99,7	~ 2 Stdn.	—
2	70,8	28,8	99,6	"	D
3	70,9	29,1	100,0	"	K
4	70,7	28,8	99,5	"	D, K
5	71,0	28,2	99,2	"	D, R
RbNH₂ (ber. 84,2 % Rb, 15,8 % NH ₂)					
1	84,2	15,9	100,1	~ 1/2 Stde.	K
2	84,1	15,8	99,9	"	K
3	84,3	15,1	99,4	"	D, R, F
CsNH₂ (ber. 89,2 % Cs, 10,8 % NH ₂)					
1	89,3	10,9	100,2	~ 1/2 Stde.	K
2	89,1	10,4	99,5	"	K, D
3	89,3	10,6	99,9	"	K, R, F

Natriumamid. Die Darstellung des Natriumamids erfolgte im wesentlichen ebenso wie die des Lithiumamids. Das Metall (Natrium-Kahlbaum p. A.) wurde im Vakuum in Glasröhren eindestilliert. Diese Glasampullen wurden, nachdem die Spitzen abgeschnitten waren, in das Bombenrohr geworfen; von dem als Katalysator dienenden Platinnetz genügte ein Stück von wenigen Quadratzentimetern.

Kaliumamid. Die Umsetzung des Kaliums mit flüssigem Ammoniak erfolgte wesentlich schneller, so daß man auf das Arbeiten mit den Bombenröhren verzichten konnte. Das gleichfalls in Glasröhren eindestillierte Kalium wurde durch den in Abb. 1 (der linke Teil der Apparatur ist bei A abgeschmolzen zu denken) gestrichelt gezeichneten Ansatz B nebst einer geringen Menge Platinmohr in das starkwandige Rohr C hineingegeben. Dann wurde der Ansatz B abgeschmolzen und über dem Metall Ammoniak kondensiert. Man ließ dann das flüssige Ammoniak auf etwa 0° kommen und öffnete nun von Zeit zu Zeit den für Überdruck gesicherten Hahn D, um den sich entwickelnden Wasserstoff abzulassen. Wenn während des Versuches helles Tageslicht, noch besser direktes Sonnenlicht einwirkte, war der Versuch nach 1–2 Stunden beendet. Kaliumamid und auch die Amide von Rubidium und Caesium sind, im Gegensatz

¹⁾ Die Abkürzungen bedeuten: D = Dichtebestimmung, K = kalorimetrische Messung, R = Röntgenaufnahme und F = Schmelzpunktbestimmung.

zu den beiden vorstehend besprochenen Präparaten, in flüssigem Ammoniak leicht löslich. Das Kaliumamid kristallisierte infolgedessen während der Darstellung nur bei ungünstigen Mengenverhältnissen und starker Kühlung aus. Nach Beendigung der Umsetzung wurde an Stelle der Schliffkappe *E* das Gefäß *F* angesetzt, an das mehrere dünnwandige Glaskirschen angeschmolzen waren. In dieses Gefäß wurde die Lösung des Amids in flüssigem Ammoniak vorsichtig übergegossen, so daß das Platinmohr und eventuelle Glassplitter in dem Rohr *C* zurückblieben. In *F* wurde das Ammoniak verdampft. Das Präparat wurde sodann mit Hilfe des Glaskerns *G* zerkleinert und auf die Glaskirschen verteilt.

Rubidiumamid und Caesiumamid. Diese beiden Amide wurden ganz ähnlich wie das Kaliumamid gewonnen, nur konnte man nicht direkt von den Metallen ausgehen, sondern mußte diese aus den Chloriden (Präparate der Vereinigten Chemischen Fabriken Leopoldshall bzw. Burbach Alkaliwerke A.-G.) in der Apparatur herstellen. Die Chloride wurden mit Calciumspänen gemengt und in einem Eisentiegel *H* (vgl. Abb. 1) im Hochvakuum bis auf etwa 700° erhitzt¹⁾. Das nach *J* überdestillierte Alkalimetall wurde nach Abschmelzen bei *K* nochmals nach *L* destilliert und dann in das Rohr *C* (mit abgeschmolzenem Ansatz *B*), in dem sich bereits etwas Platinmohr befand, übergeschmolzen. Die weitere Behandlung erfolgte wie bei Kaliumamid.

Analysenmethode: Die Glaskirschen mit den zu analysierenden Präparaten wurden in eine etwa 400 cm³ fassende dickwandige Flasche mit eingeschliffenem Stopfen gegeben, in der sich etwas verdünnte Salzsäure unter Stickstoff befand. Die Flasche wurde sodann verschlossen und mit einem Tuch umwickelt. Durch Schütteln wurde die Kirsche zertrümmert; die Amide lösten sich in der Säure sehr heftig, explosionsartig jedoch nur, wenn in den Präparaten noch Alkalimetall vorhanden war. In der so erhaltenen salzauren Lösung wurden die Alkalimetalle als Chloride oder Sulfate und das bei der Umsetzung des Amids gebildete Ammoniak durch Destillation bestimmt.

2. Dichten

Die Dichten der Alkalimetallamide (vgl. Tabelle 2) wurden mit Petroleum als Pyknometerflüssigkeit gemessen. Das Petroleum verfärbte sich zwar etwas bei längerer Einwirkung der Amide, eine Fälschung der Messungen ist jedoch nicht zu befürchten, da man selbst nach mehrtägiger Einwirkung der Amide auf das Petroleum keine Änderung des Dichtewertes feststellen konnte. Die Lithium- und Natriumamidpräparate enthielten wechselnde Mengen von Glas und Platin als Verunreinigungen, dementsprechend sind in der Tabelle die direkt gemessenen und die für diese Verunreinigungen korrigierten Dichten aufgenommen. Zum Vergleich liegt in der Literatur nur eine Dichtemessung für Lithiumamid von 1,178 bei 17,5°²⁾ vor, die mit unserem Wert übereinstimmt.

¹⁾ In Anlehnung an die Vorschrift von W. BILTZ, F. WEIBKE u. H. EGGERS, Z. anorg. u. allg. Chem. **219** (1934), 119.

²⁾ O. RUFF u. H. GEORGES, Ber. **44** (1911), 502.

Tabelle 2
Dichtebestimmungen

Präparat	Einwaage in g	Platin in mg	Glas in mg	$d^{25/4}$ gemessen	$d^{25/4}$ korrigiert
LiNH₂					
1	0,3665	29,8	0,7	1,28 ₅	1,18 ₅
2	0,3514	0,4	0,7	1,18 ₁	1,17 ₈
Mittelwert 1,18					
NaNH₂					
1	0,4023	1,4	1,0	1,41 ₆	1,41 ₀
2	0,7024	27,7	6,9	1,44 ₄	1,38 ₅
2	0,2280	2,9	0,7	1,39 ₅	1,37 ₃
Mittelwert 1,39					
KNH₂					
2	1,3604	—	—	1,61 ₅	—
4	1,0706	—	—	1,64 ₈	—
5	0,3572	—	—	1,65 ₄	—
Mittelwert 1,64					
RbNH₂					
3	1,3090	—	—	2,59	—
3	0,7500	—	—	2,58	—
Mittelwert 2,58 ₅					
CsNH₂					
2	0,4048	—	—	3,42	—
2	0,3921	—	—	3,45	—
Mittelwert 3,43 ₅					

3. Schmelzpunkte

Bereits bekannt ist der Schmelzpunkt des Lithiumamids (373 bis 375°)¹⁾ und der des Natriumamids (208°)²⁾. Ferner liegen mehrere, zum Teil stark voneinander abweichende Messungen für Kaliumamid vor; der beste Wert dürfte 338°³⁾ sein, der aus der Abkühlungskurve der Kaliumamidschmelze gewonnen ist. Wir haben den Schmelzpunkt des Rubidiumamids zu $309 \pm 1^\circ$ und den des Caesiumamids zu $262 \pm 1^\circ$ (in beiden Fällen Präparat Nr. 3) bestimmt. Ein von TITHERLEY⁴⁾ für Rubidiumamid angegebener Schmelzpunkt von 286° dürfte zu niedrig sein. Er fällt aus dem regelmäßigen Gang der Schmelzpunkte heraus⁵⁾, überdies sind auch die von TITHERLEY für Natrium- und Kaliumamid bestimmten Werte beträchtlich zu niedrig.

¹⁾ O. RUFF u. H. GEORGES, *l. c.*, S. 78.

²⁾ I. M. MC GEE, *Journ. Am. chem. Soc.* **43** (1921), 586.

³⁾ L. WÖHLER u. F. STANG-LUND, *Z. Elektrochem.* **24** (1918), 261.

⁴⁾ A. W. TITHERLEY, *Journ. chem. Soc.* **71** (1897), 469.

⁵⁾ R. JUZA, *l. c.*, 75.

4. Bestimmung von Lösungswärmen

Es war naheliegend, die Bildungswärmen der Alkalimetallamide mittels Lösungskalorimetrie zu bestimmen, da die Alkalimetallamide sich in wäßriger Salzsäure sehr leicht lösen. Gemessen wurden die Lösungswärmen der Alkalimetallamide, ferner die der Alkalimetallchloride und die Lösungswärme von Ammoniumchlorid unter den hier vorliegenden Bedingungen. Die übrigen für die Berechnung erforderlichen Werte, die aus dem in Abschnitt 5 angegebenen Gleichungsschema ersichtlich sind, konnten der Literatur entnommen werden.

Die Messungen wurden in einem Unterwasserkalorimeter durchgeführt. Der Wasserwert des Apparates wurde elektrisch mit Hilfe eines bekannten Heizwiderstandes und eines Silbercoulometers bestimmt. Im folgenden sind einige Wasserwertbestimmungen aufgeführt, die die Genauigkeit der Messungen charakterisieren sollen.

469,9	470,4	468,6	471,7	470,3
471,4	469,9	471,7	471,7	471,0
Mittelwert: $470,6 \pm 0,3$ kcal				

Sämtliche Lösungswärmen wurden in 496 cm^3 einer 2,717 n-Salzsäure bei $18 \pm 1^\circ$ gemessen.

Bei den Messungen selbst ergaben sich bei den Amiden einige Schwierigkeiten, da sich die Amide in der wäßrigen Salzsäure bei Verwendung von gewöhnlichen Glaskirschen zu heftig lösten. Sie wurden deshalb in kleine dünnwandige Körbchen eingefüllt, die in dünne Kapillaren von etwa 10 mm Länge und 1 mm Durchmesser ausgezogen waren. Bei Beginn der Messung wurde zunächst nur diese dünne Kapillare abgebrochen, so daß die Reaktion zwischen Präparat und wäßriger Salzsäure nur verhältnismäßig langsam vor sich gehen konnte. Nachdem der größte Teil des Präparates gelöst war, wurde der Rest des Körbchens zerstoßen. Am heftigsten waren die Reaktionen bei den Messungen mit Lithium- und Natriumamid. Trotz aller Vorsicht wurden die als Kalorimeterbecher dienenden Bechergläser und die verwendeten Glasrührer in vielen Fällen zertrümmert. Bei sehr heftigen Reaktionen mußte mit der Möglichkeit gerechnet werden, daß das bei der Umsetzung gebildete Ammoniak nicht vollständig in der Lösung zurückgehalten worden ist. In diesen Fällen wurde daher der Ammoniumgehalt der Kalorimeterflüssigkeit analytisch bestimmt. Wenn ein Fehlbetrag festzustellen war, wurde die Messung verworfen.

Die Chloride hingegen, die sich nur mäßig schnell lösten, wurden in Glaskirschen gefüllt und diese in der Kalorimeterflüssigkeit zerdrückt. Bei Natrium-, Kalium- und Rubidiumchlorid war es sogar von Wichtigkeit, Präparate zu verwenden, die aus den wässrigen Lösungen mit Äthylalkohol sehr feinteilig ausgefällt waren.

Tabelle 3
Lösungswärmen der Alkalimetallamide

Präparat	Einwaage in g	% Me	% NH ₂	Wasserwert	$\Delta t_{\text{korr.}}$	Lösungswärme in kcal/Mol
LiNH₂						
1	0,2450	29,8	69,0	470,7	1,289	56,9
2	0,2400	30,3	69,1	470,7	1,245	56,1
3	0,1822	29,9	68,6	469,1	0,950	56,2
3	0,2894	29,9	68,6	474,3	1,493	56,2
Mittelwert $56,3 \pm 0,2$						
NaNH₂						
3	0,1377	58,4	40,8	468,3	0,462	61,3
3	0,1433	58,4	40,8	470,7	0,478	61,3
3	0,1983	58,4	40,8	471,6	0,662	61,4
4	0,3792	58,2	40,8	474,3	1,260	61,5
4	0,4101	58,2	40,8	474,1	1,365	61,6
Mittelwert $61,4 \pm 0,05$						
KNH₂						
3	0,3003	70,9	29,1	471,9	0,752	65,2
4	0,2920	70,7	28,8	471,9	0,726	64,7
4	0,4940	70,7	28,8	471,9	1,231	64,8
Mittelwert $64,9 \pm 0,15$						
RbNH₂						
1	0,5129	84,3	15,9	471,9	0,710	66,2
2	0,6655	84,1	15,8	468,2	0,933	66,6
2	0,8194	84,1	15,8	471,9	1,137	66,4
Mittelwert $66,4 \pm 0,1$						
CsNH₂						
1	0,4224	89,3	10,9	471,9	0,406	67,5
2	0,3450	89,1	10,1	471,9	0,329	67,0
3	0,4727	89,3	10,6	468,2	0,450	66,4
3	0,5750	89,3	10,6	471,9	0,549	67,1
Mittelwert $67,0 \pm 0,2$						

Die Chloridpräparate wurden vor der Messung bei 100° im Vakuum getrocknet. Lithiumchlorid wurde im Chlorwasserstoffstrom bei Temperaturen bis 500° sorgfältig in einem Platinschiffchen entwässert und gleich in Glaskirschen abgefüllt.

Die Ergebnisse der Messungen an den Amiden sind in Tabelle 3 zusammengestellt. Im Falle des Lithium- und Natriumamids war zu überlegen, ob eine Korrektur der Messungen erwünscht

ist, da die Präparate nicht ganz 100%ig waren. Wenn man aber berücksichtigt, daß die meist geringen Fehlbeträge in den Analysenzahlen wahrscheinlich auf die Anwesenheit von Oxyd oder Hydroxyd, also auf einen dem Amid thermochemisch verwandten Stoff zurückzuführen sind, dürfte sich eine solche Korrektur erübrigen.

Tabelle 4
Lösungswärmen der Alkalimetallchloride

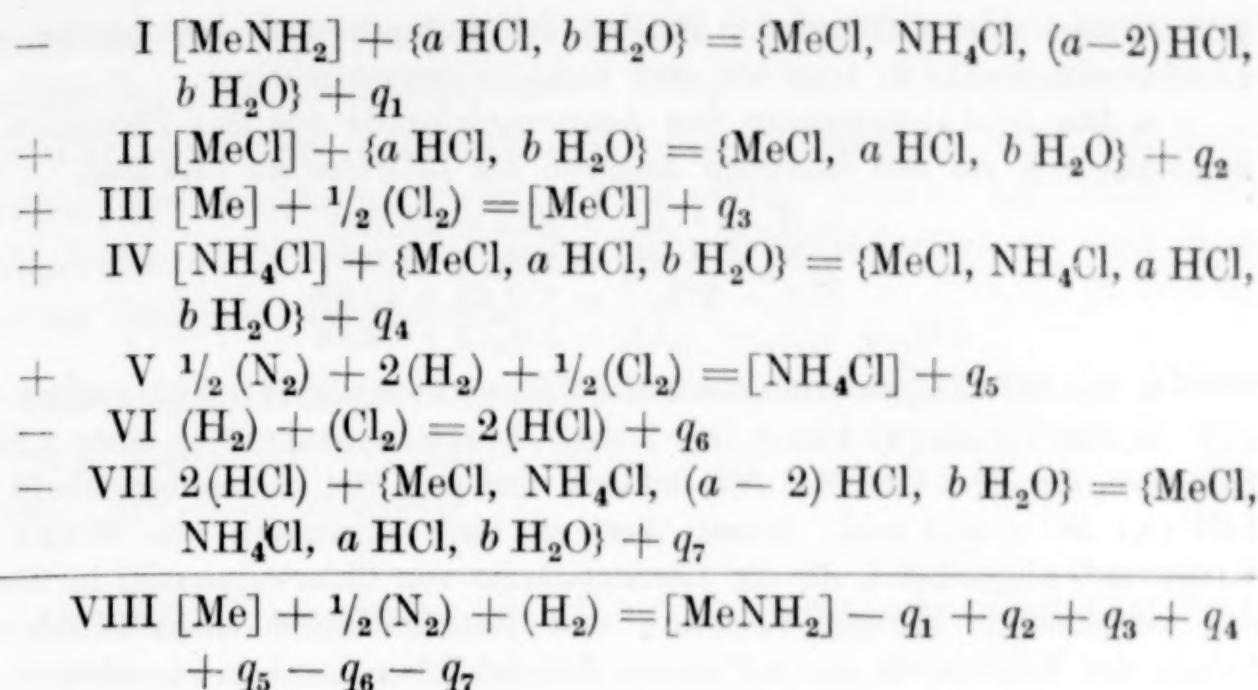
Ein-waage in g	Wasser-wert in kcal	$\Delta t_{\text{korr.}}$	Lösungs-wärme in kcal	Ein-waage in g	Wasser-wert in kcal	$\Delta t_{\text{korr.}}$	Lösungs-wärme in kcal
LiCl							
0,9761	469,1	0,353	7,20	0,9406	468,2	0,071	4,27
1,0014	474,3	0,358	7,19	1,1473	468,2	0,083	4,10
1,4147	474,3	0,515	7,32	1,2727	468,2	0,096	4,27
1,4494	669,1	0,525	7,20	1,4813	471,9	0,108	4,16
Mittelwert + 7,23 ± 0,03				1,6227	471,9	0,117	4,11
				2,3778	468,2	0,171	4,07
RbCl							
Mittelwert - 4,16 ± 0,04							
NaCl							
1,7443	471,3	0,107	1,69	CsCl			
1,7918	471,3	0,109	1,68	2,9422	471,9	0,137	3,70
1,8832	471,3	0,113	1,65	3,1425	468,2	0,148	3,71
1,9922	471,3	0,121	1,67	3,1684	468,2	0,152	3,78
Mittelwert - 1,67 ± 0,01				Mittelwert - 3,73 ± 0,03			
KCl							
0,7423	468,2	0,096	4,52	NH₄Cl			
1,2929	468,2	0,164	4,43	0,8430	421,1	0,155	4,15
1,4114	471,9	0,179	4,47	1,3004	421,1	0,239	4,15
1,7547	468,2	0,224	4,46	1,4063	421,1	0,258	4,14
1,7848	468,2	0,223	4,36	2,3536	421,1	0,430	4,12
Mittelwert - 4,45 ± 0,03				Mittelwert - 4,14 ± 0,01			

Tabelle 4 bringt die Lösungswärmen der Alkalimetallchloride in der 2,717 n-Salzsäure. Ein Vergleich mit Literaturwerten¹⁾ läßt sich nur annähernd durchführen, da Bestimmungen unter gleichen Bedingungen nicht vorliegen.

5. Berechnung der Bildungswärmen

Das folgende Gleichungsschema gibt an, auf welchem Wege die Bildungswärmen berechnet werden. Die in geschwungenen Klammern geschriebenen Ausdrücke geben die Zusammensetzung der jeweiligen Lösungen an; {*a* HCl, *b* H₂O} ist die für die Messung verwendete 2,717 n-HCl

¹⁾ Z. B. E. LANGE u. W. MARTIN, LANDOLT-BÖRNSTEIN-ROTH, 3. Erg.-Bd. 2792.



Für die Berechnungen werden folgende Werte verwendet:

1. Lösungswärmen der Amide (q_1)¹⁾:

Li: + 56,4; Na: + 61,4; K: + 64,9; Rb: + 66,4; Cs: + 67,0.

2. Lösungswärmen der Chloride (q_2)²⁾:

Li: + 7,2; Na: - 1,7; K: - 4,5; Rb: - 4,2; Cs: - 3,7.

3. Bildungswärmen der Chloride (q_3):

Li: + 98,7³⁾; Na: + 97,8⁴⁾; K: + 104,1^{3,5)}; Rb: + 105,0³⁾; Cs: + 106,4³⁾.

Die vorstehenden Bildungswärmen der Alkalimetallchloride können nicht als vollkommen gesichert gelten; so gibt z. B. MELLOR⁶⁾ für die Bildungswärme des Caesiumchlorids einen um 3 kcal höheren Wert an. Die Bildungswärmen der Chloride sind wohl von den für die Berechnung verwendeten thermischen Größen am wenigsten genau und bedingen in erster Linie die Ungenauigkeit des Endergebnisses.

4. Die Lösungswärme des Ammoniumchlorids (q_4) bezieht sich eigentlich auf die metallchloridhaltigen Säurelösungen $\{\text{MeCl}, a \text{ HCl}, b \text{ H}_2\text{O}\}$), sie wurden jedoch in der metallchloridfreien 2,717 n-salzsäuren Lösung $\{a \text{ HCl}, b \text{ H}_2\text{O}\}$ zu - 4,1 kcal bestimmt. Einige Versuche mit Kaliumchlorid enthaltenden Lösungen zeigten jedoch, daß die Lösungswärme des Ammoniumchlorids durch das Metallchlorid nicht in hier störendem Ausmaß beeinflußt wird.

Die Lösungswärme des Ammonchlorids und ebenso auch die Lösungswärmen der Alkalimetallchloride und -amide sind zweifellos von der Konzentration abhängig. Es wurden daher alle Messungen bei vergleichbaren Konzentrationen.

¹⁾ Mittelwerte der vorstehenden Tabelle 3.

²⁾ Mittelwerte der vorstehenden Tabelle 4.

³⁾ DE FORCRAND, Compt. rend. 152 (1911), 27; der Wert für Lithiumchlorid ist in LANDOLT-BÖRNSTEIN-ROTH, 1. Erg.-Bd., 817 korrigiert.

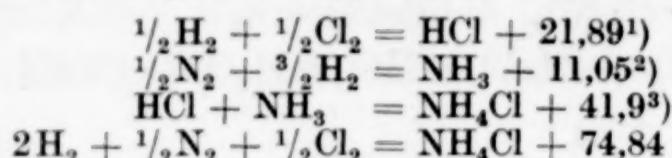
⁴⁾ LANDOLT-BÖRNSTEIN-ROTH, 1. Bd., 1505: BERTHELOT 97,9; THOMSEN 97,7.

⁵⁾ F. L. E. SHIBOTA, S. ODA u. S. FURUKAWA (LANDOLT-BÖRNSTEIN-ROTH, 3. Erg.-Bd., 2756) geben + 104,17 kcal an.

⁶⁾ I. W. MELLOR, Compr. treat. of inorg. Chem.

verhältnissen durchgeführt; den Einfluß der geringen noch bestehenden Konzentrationsunterschiede brauchte man nicht zu berücksichtigen.

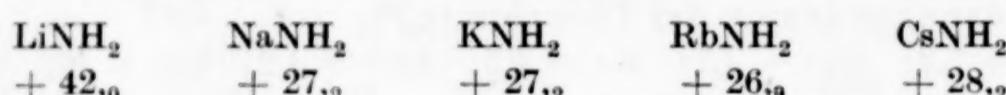
5. Die Bildungswärme des Ammonchlorids aus den Elementen (q_5) berechnet sich aus den folgenden Angaben der Literatur zu 74,8 kcal.



6. Die Bildungswärme von 2 Mol Chlorwasserstoff (q_6) ist +43,8 kcal¹⁾.

7. Die Lösungswärme von 2 Mol Chlorwasserstoff in einer 2,717 n-Salzsäure, die etwa 0,05 Mol Alkalichlorid und 0,05 Mol Ammoniumchlorid enthält (q_7) ist +34,4 kcal. Dieser Wert ist nach Messungen von WILKE und KIENIGER⁴⁾ abgeschätzt, die die Lösungswärme von Chlorwasserstoff in Wasser, das verschiedene Mengen Salzsäure und Natriumchlorid enthielt, bestimmt haben; der Wert dürfte nur auf wenige Zehntel Kilogrammcalorien unsicher sein.

Nach Gleichung VIII erhält man mit Hilfe der vorstehend zusammengestellten Werte folgende molekulare Bildungswärmen der Alkalimetallamide aus den Elementen in kcal:



Die Unsicherheit dieser Werte auf Grund der von uns durchgeführten Messungen dürfte kleiner als $\pm 0,5$ kcal sein. Hingegen läßt sich die durch die verwendeten Literaturwerte bedingte Ungenauigkeit nur schwer abschätzen.

In der Literatur liegt eine Bestimmung der Bildungswärme des Lithiumamids vor (42,5 kcal)⁵⁾. Dieser Wert stimmt mit dem von uns gefundenen, soweit man das erwarten kann, überein. Hingegen dürfte die von DE FORCRAND bestimmte Bildungswärme des Natriumamids (33,0 kcal)⁶⁾ zu hoch sein.

6. Schlußbemerkung

Bezüglich der Auswertung der vorstehenden Messungen sei auf die eingangs erwähnte Arbeit verwiesen⁷⁾. In dieser ist gezeigt worden, daß die Bildungswärmen der Alkalimetallamide den Bildungs-

¹⁾ LANDOLT-BÖRNSTEIN-ROTH, 3. Erg.-Bd. 2746.

²⁾ LANDOLT-BÖRNSTEIN-ROTH, 3. Erg.-Bd. 2747.

³⁾ J. THOMSEN, Therm. Unters. 2, 406; Journ. prakt. Chem. (2) 21 (1880), 477.

⁴⁾ E. WILKE u. O. KIENIGER, Z. phys. Chem. 116 (1925), 215.

⁵⁾ A. GUNTZ u. F. BENOIT, Ann. chim. phys. (9) 20 (1923), 1; umgerechnet in LANDOLT-BÖRNSTEIN-ROTH, I. Erg.-Bd. 817.

⁶⁾ DE FORCRAND, Compt. rend. 121 (1895), 66; LANDOLT-BÖRNSTEIN-ROTH, 2. Bd., 1506.

⁷⁾ R. JUZA, I. c., S. 75.

wärmen der Hydroxyde parallel gehen; noch ausgeprägter ist diese Parallele bei den Schmelzpunkten. Ferner sind dort auf Grund der Molekularräume und Schmelzpunkte einige Angaben über die Konstitution der Amide abgeleitet. Schließlich konnte mit Hilfe von Kreisprozessen die Protonenaffinität der NH_2^- -Gruppe und verwandter Gruppen abgeschätzt werden.

Ich danke der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Unterstützung dieser Arbeit, ferner Herrn Prof. W. KLEMM für die Beistellung der Institutsmittel.

Danzig-Langfuhr, Institut für anorganische Chemie der Technischen Hochschule.

Heidelberg, Chemisches Institut der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 15. August 1937.

Untersuchungen über Zink- und Cadmiumamid Metallamide. III. Mitteilung¹⁾

Von R. JUZA, K. FASOLD und W. KUHN

Mit 2 Abbildungen im Text

In der zweiten Gruppe des Periodischen Systems weiß man über die Amide der Hauptgruppe, die ziemlich leicht zugänglich sind, verhältnismäßig gut Bescheid. Dagegen sind wir über die Amide der Nebengruppe, die sehr viel schwieriger zu gewinnen sind, nur recht unvollkommen unterrichtet.

Zinkamid ist schon überraschend lange bekannt. Es wurde zu einer Zeit, da man nur die Amide des Natriums und Kaliums kannte, von FRANKLAND²⁾ bei Versuchen mit Zinkdiäthyl entdeckt. Unsere Kenntnisse über das Zinkamid sind jedoch seit dieser Zeit nicht wesentlich erweitert worden. Das Cadmiumamid, ein zumindest rein sehr schwer zugänglicher Stoff, ist vor etwa 20 Jahren von BOHART³⁾ erstmalig dargestellt worden; eine Untersuchung seiner Eigenschaften stand noch aus. Quecksilberamid schließlich konnte bis jetzt noch nicht dargestellt werden, es dürfte endotherm sein⁴⁾.

Im folgenden werden einige Angaben über die Darstellung von Zink- und Cadmiumamid mitgeteilt. Ferner werden die Ergebnisse von Dichtebestimmungen und kalorimetrischen und tensimetrischen Untersuchungen an diesen Amiden gebracht.

I. Darstellung von Zinkamid

Zinkamid wurde nach FRANKLAND²⁾ durch Umsetzung einer ätherischen Lösung von Zinkdiäthyl mit gasförmigem Ammoniak bei Zimmertemperatur dargestellt⁵⁾. Da die Herstellung eines reinen

¹⁾ II. Mitteilung: Vorstehende Arbeit.

²⁾ E. FRANKLAND, Journ. prakt. Chem. **73** (1858), 35.

³⁾ G. S. BOHART, Journ. phys. Chem. **19** (1915), 537.

⁴⁾ Vgl. R. JUZA, Z. anorg. u. allg. Chem. **231** (1937), 121.

⁵⁾ Außer FRANKLAND beschäftigte sich auch F. F. FITZGERALD [Journ. Am. chem. Soc. **29** (1907) 656] mit der Darstellung des Zinkamids. Er ließ Ammoniak direkt auf Zinkdiäthyl einwirken.

Präparates in etwas größeren Mengen nicht ohne Schwierigkeiten gelang und auch Angaben über den Reinheitsgrad der bisher dargestellten Präparate fehlen, sei auf die von uns angewandte Arbeitsweise etwas ausführlicher eingegangen.

Als Ausgangsmaterial diente Zinkdiäthyl von Kahlbaum in Ampullen zu 10 g. Dieses wurde unter Kohlensäure durch den seitlichen Ansatz (vgl. Abb. 1) in das Gefäß *A* eingefüllt; der Ansatz wurde dann abgeschmolzen. Bei jedem präparativen Versuch wurden aus *A* etwa 3 g Zinkdiäthyl in das Gefäß *B* im Vakuum eindestilliert. Dann füllte man die Apparatur durch den Hahn *C* mit Stickstoff. Hierauf wurde bei *D* abgebrochen und durch *E* 50 cm³ absoluter Äther, der sorgfältig mit Natriumdraht getrocknet war, eingefüllt. Durch *C* wurde während aller Manipulationen, die zu einer Oxydation des Präparates durch Luftsauerstoff hätten führen können, ein starker Stickstoffstrom in die Apparatur eingeleitet, der den Apparat durch ein bei *D* angeschlossenes Chlorcalciumrohr wieder verließ. Durch Einleiten von sorgfältig getrocknetem Ammoniak wurde dann aus der ätherischen Lösung des Zinkäthyls Zinkamid ausgefällt; zugleich verdampfte der Äther langsam aus dem Gefäß *B*, was etwa 2 Stunden in Anspruch nahm. Anschließend wurden die Präparate mit Hilfe des Glaskernes *F* zerkleinert. Dann wurde noch 5 Stunden bei 150° und 12 Stunden bei Zimmertemperatur Ammoniak über das Präparat geleitet.

Die so erhaltenen Zinkamidpräparate sind weiß. An der Luft zersetzen sie sich langsam. Zur Analyse wurden die Präparate, wie in der vorstehenden Arbeit beschrieben, in Salzsäure gelöst. Zink wurde als Phosphat bestimmt und Ammoniak abdestilliert.

In Tabelle 1 sind, von Vorversuchen mit schlechteren Ergebnissen abgesehen, die Analysen der Präparate zusammengestellt. Die Analyse des Präparates 1a lässt erkennen, daß man nach Abdampfen des Äthers keineswegs ein 100%iges Präparat erhielt, daß also die oben angegebene Nachbehandlung im Ammoniakstrom erforderlich ist. Ebenso scheint das Zerkleinern vor der Nachbehandlung von Vorteil zu sein.

Da die Analysen nicht auf 100% stimmen, lag der Verdacht nahe, daß in den Präparaten noch eine organische Beimengung enthalten ist. Kohlenstoffbestimmungen der Präparate 3 und 4 ergaben auch tatsächlich 1,3 bzw. 1,5% Kohlenstoff. In einem Fall wurde ferner ein Präparat mit Salzsäure zersetzt und festgestellt, daß sich dabei ein Gas entwickelte, das sich in der wässrigen Salzsäure nicht löste, brennbar war und seinem Volumen nach die nahe-

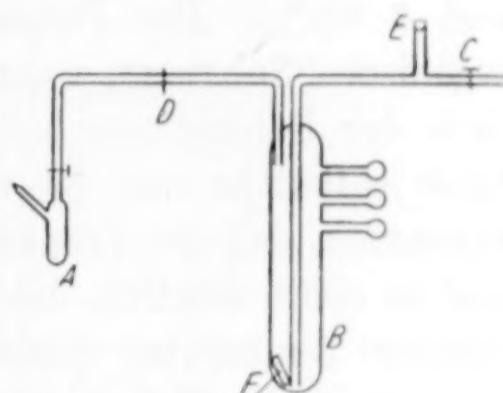


Abb. 1. Apparatur zur Darstellung von Zinkamid

Tabelle 1
Zinkamid-Präparate

Präparat	Nachbehandlung	% Zn ¹⁾	% NH ₂ ¹⁾	Summe	Verwendung ²⁾
1 a	—	64,2	28,8	93,0	—
1 b	2 Stdn. 120—150°	65,5	31,5	97,0	—
1 c	2 Stdn. 180—200°	65,1	31,5	96,6	—
1 d	2 Stdn. 230—240°	66,3	31,3	97,6	—
2	2 Stdn. 150—180°	65,5	31,5	97,0	K.
3	2 Stdn. 180°	65,5	31,5	98,6 ⁴⁾	K. R.
4 ³⁾	5 Stdn. 150° 12 Stdn. 20°	66,5	31,7	100,0 ⁴⁾	Tens.
5		65,3	31,2	96,5	D.
6 ³⁾		66,4	31,2	97,6	Tens.

liegende Annahme stützte, daß der Kohlenstoff in dem Präparat als Äthyl vorlag. Der unter dieser Annahme berechnete, dem Kohlenstoff äquivalente Gehalt an Wasserstoff ist bei den Präparaten 3 und 4 0,3%. Die Präparate enthielten demnach noch etwa 2% organische Substanz, wahrscheinlich Äthyl. Daß in den Präparaten nach der Behandlung bei 150° noch Zinkdiäthyl oder gar Kristalläther enthalten war, ist wenig wahrscheinlich. Es ist vielmehr anzunehmen, daß die Präparate etwas Zn(C₂H₅)NH₂ enthielten. Leider war es nicht möglich, die Nachbehandlung mit Ammoniak bei noch höherer Temperatur vorzunehmen, denn dies hätte eine thermische Zersetzung der Präparate mit sich gebracht.

Eine andere Methode zur Darstellung von Zinkamid ist nicht bekannt. Mehrere Versuche, Zinkamid in ähnlicher Weise herzustellen, wie das im folgenden für das Cadmiumamid beschrieben ist, also durch Umsetzung eines in flüssigem Ammoniak gelösten Zinksalzes mit Kaliumamid, schlugen fehl. Zinkamid bildet mit Kaliumamid in flüssigem Ammoniak auch dann, wenn Kaliumamid im Unterschluß vorhanden ist, ammonobasische Salze.

2. Darstellung von Cadmiumamid

Die Darstellung von Cadmiumpräparaten in genügender Reinheit und in Mengen, die für die weiteren Untersuchungen ausreichten, machte größere Schwierigkeiten als die der bisher besprochenen Amide. Es ist nur eine Darstellungsmethode bekannt, die von

¹⁾ Berechnet: 67,1% Zn, 32,9% NH₂.

²⁾ Die Abkürzungen bedeuten: K. Kalorimetrie, R. Röntgenaufnahmen, Tens. Tensimetrie, D. Dichten.

³⁾ Das Präparat wurde vor der Nachbehandlung zerkleinert.

⁴⁾ Bei der Summenbildung wurden 1,3 bzw. 1,5% Kohlenstoff und 0,3% Wasserstoff mitgerechnet.

BOHART¹⁾ angegeben worden ist: Man setzt eine Lösung von Cadmiumrhodanid oder Kalium-Cadmium-Cyanid in flüssigem Ammoniak mit Kaliumamid um. Dabei bildet sich ein Niederschlag von Cadmiumamid. Zu beachten ist, daß ein Unterschluß von Kaliumamid verwendet wird, da andernfalls das Cadmiumamid unter Bildung eines ammonobasischen Salzes wieder in Lösung geht.

Wir benötigten demnach eine Apparatur, mit der wir unter vollständigem Luftabschluß einen Niederschlag in flüssigem Ammoniak fällen und mit flüssigem Ammoniak auswaschen konnten. Es war erwünscht, Präparatmengen von einigen Gramm in einem Arbeitsgang zu erhalten²⁾; ferner mußte die Apparatur ein schnelles Arbeiten ermöglichen, da andernfalls beim Auswaschen des Niederschlages Schwierigkeiten auftraten. Schließlich mußte eine Anordnung vorgesehen werden, die es ermöglichte, die Waschflüssigkeiten, deren Untersuchung gelegentlich erwünscht war, getrennt auffangen zu können.

Nachdem eine größere Anzahl von Versuchen mit etwas anderen Apparaten durchgeführt worden ist, hat sich die in Abb. 2 gezeichnete Anordnung gut bewährt.

Die Umsetzung wurde in dem Gefäß *A* vorgenommen. Auf die Filterplatte *B* wurden durch den Schliff *C* etwa 7 g Cadmiumrhodanid³⁾ gegeben; dann wurde darüber etwa 2 cm hoch flüssiges Ammoniak kondensiert, in dem sich das Cadmiumrhodanid auflöste. Hierauf stellte man ähnlich, wie in der vorstehenden Arbeit angegeben, eine Lösung von Kaliumamid in flüssigem Ammoniak her. Diese Lösung wurde durch den Schliff *C* zu der Cadmiumrhodanidlösung hinzugegossen; hierauf wurde die Apparatur mit der Schliffkappe *D* verschlossen.

¹⁾ G. S. BOHART, *l. c.*, S. 86.

²⁾ Die von BOHART angewandte Anordnung erschien für unsere Zwecke nicht geeignet.

³⁾ Herstellung des Cadmiumrhodanids: Ammoniumrhodanid wurde mit der äquivalenten Menge Bariumhydroxyd gekocht, bis kein Ammoniak mehr entwich. Die so erhaltene Bariumrhodanidlösung wurde mit Cadmiumsulfat umgesetzt. Nach Abfiltrieren des ausgeschiedenen Bariumsulfats ließ man das Cadmiumrhodanid aus der Lösung auskristallisieren.

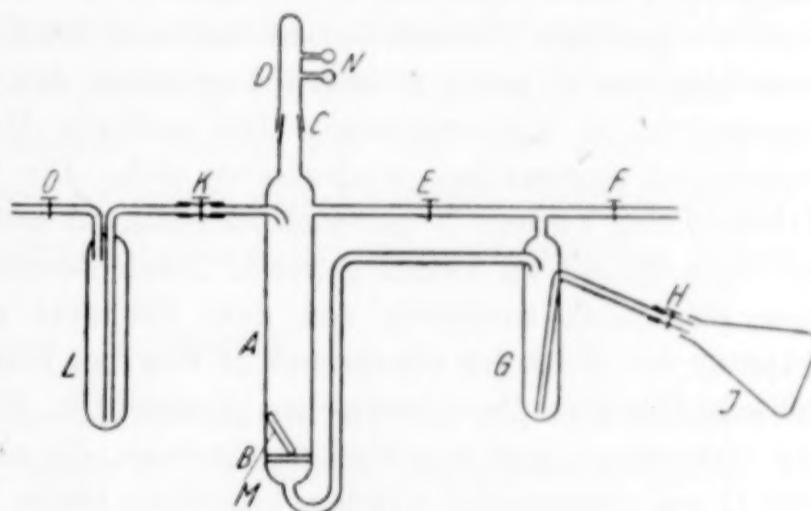


Abb. 2. Apparatur
zur Darstellung von Cadmiumamid

Bei allen diesen und ähnlichen Manipulationen mußte sorgfältig unter Luftabschluß gearbeitet werden. Dies erreichte man dadurch, daß man jeweils Stickstoff so durch die Apparatur strömen ließ, daß Luft nicht eindringen konnte.

Bei dem Zusammentreffen der beiden Lösungen in *A* bildete sich sofort ein voluminöser weißer Niederschlag. Nach gründlichem Durchmischen der beiden Lösungen wurde bei geschlossenem Hahn *E* durch Hahn *F* vorsichtig evakuiert; dadurch wurde das flüssige Ammoniak aus *A* in das Gefäß *G*, das mit Kohlensäure-Alkoholgemisch vorgekühlt war, hinübergesaugt. Dieses flüssige Ammoniak, in dem überschüssiges Cadmiumrhodanid und das bei der Reaktion gebildete Kaliumrhodanid gelöst waren, wurde hierauf aus der Darstellungsapparatur entfernt, indem man in der Apparatur einen kleinen Überdruck erzeugte und dann den Schraubenquetschhahn *H* öffnete, so daß das Ammoniak aus der Darstellungsapparatur in die Vorlage *J* hinübergedrückt wurde. Zum Auswaschen des Präparates wurde nach Schließen des Hahnes *H* in der Apparatur ein geringer Unterdruck erzeugt und dann durch Öffnen des Schraubenquetschhahnes *K* neues flüssiges Ammoniak aus dem Vorratsgefäß *L* auf das Präparat in *A* hinübergesaugt. Die weiteren Manipulationen bei dem meist fünfmaligen Auswaschen wiederholten sich. Die Waschflüssigkeiten, die durch Wechseln der Vorlage *J* getrennt aufgefangen werden konnten, wurden jeweils auf ihren Gehalt an Salzen geprüft. Nach Beendigung des Auswaschens wurde alles Ammoniak sorgfältig von dem Präparat abgepumpt; dann wurde das Präparat mit Hilfe des Glaskernes *M* von den Wänden abgeschlagen, zerkleinert und schließlich in die Glaskirschen *N* abgefüllt. Der häufige Wechsel von Über- und Unterdruck und von Stickstoffströmen, die nach Bedarf von den Hähnen *F* oder *O* aus angewendet wurden, erforderte einige Übung, zumal sich die Filterplatte durch den amorphen Niederschlag leicht verstopfte.

Die so erhaltenen Präparate waren stets etwas gelblich, nur die Kaliumamid im Überschuß enthaltenden Präparate waren weiß. Ob die schwache Gelbfärbung auf einen geringen Oxydgehalt zurückzuführen ist, oder ob das Amid selbst etwas gelb gefärbt ist, kann auf Grund unserer Versuche schwer angegeben werden. Bei nachweisbarer schwacher Oxydation sind die Präparate gelb, bei stärkerer braun gefärbt. An der Luft werden die Präparate, allerdings nur an der Oberfläche, sehr schnell braun. Unsere Cadmiumamid- und auch Zinkamid-Präparate waren amorph, sie gaben nur sehr schwache Röntgeninterferenzen.

Zur Analyse wurden die Präparate in der gleichen Weise wie früher beschrieben in Lösung gebracht. Aus dieser Lösung wurde Ammoniak abdestilliert und bestimmt. Cadmium wurde elektrolytisch mit Röhrelektrode aus cyankalischer Lösung abgeschieden. Ferner wurde das aus den Präparaten noch nicht vollständig ausgewaschene Alkali, nach Ausfällen des Cadmiums mit Schwefelwasserstoff, als Sulfat zur Wägung gebracht. Der meist geringe Rhodangehalt wurde colorimetrisch bestimmt.

Tabelle 2
Cadmiumamid-Präparate

Präparat	% Cd ¹⁾	% NH ₂ ¹⁾	% K	% CNS	Summe	Verwendung ²⁾
1	77,7	20,1			97,8	D., Tens.
2	77,0	21,6	1,0	0,0	99,6	D., K.
3	76,3	21,0	0,3	0,8	98,4	K.
4	75,1	19,6	0,5	0,8	96,0	K.
5	75,2	20,6	0,5	0,4	96,1	K.

In Tabelle 2 sind die Analysenangaben einer Auswahl der erhaltenen Präparate aufgeführt. Außer den Prozenten Cd und NH₂ ist angegeben, wie viel die Präparate an nicht ausgewaschenem Alkali und Rhodan enthielten. Die Zusammensetzung der Präparate weicht von der berechneten zum Teil ziemlich stark ab. Da es sich jedoch um ein verhältnismäßig schwer zugängliches und sehr empfindliches Präparat handelt, haben wir uns mit dem Ergebnis zufrieden gegeben. Bei dem Arbeiten mit kleineren Substanzmengen hätte man wahrscheinlich etwas bessere Präparate herstellen können.

3. Dichten

Die Dichten von Zink- und Cadmiumamid, mit Petroleum als Sperrflüssigkeit gemessen, sind in Tabelle 3 zusammengestellt. Die nicht sehr gute Übereinstimmung bei Cadmiumamid ist in Anbetracht der Schwierigkeiten bei der Herstellung der Präparate, die überdies nicht getempert werden konnten, als ausreichend anzusehen. Der höhere Wert dürfte der bessere sein.

Tabelle 3
Dichtebestimmungen

Präparat	Einwaage in g	$d^{25/4}$	Präparat	Einwaage in g	$d^{25/4}$
	Zn(NH ₂) ₂			Cd(NH ₂) ₂	
5	1,0010	2,13	1	0,3008	3,01
5	0,3765	2,13	2	0,2900	3,09

4. Bestimmung der Lösungswärmen

Die Lösungswärmen von Zink- und Cadmiumamid wurden in der gleichen Weise, wie es für die Alkalimetallamide in der vorstehenden Abhandlung beschrieben ist, durch Lösen in 443 cm³ 2,717 n-Salzsäure bei 18 ± 1° bestimmt. In der Tabelle 4 sind die Lösungswärmen der Amide zusammengestellt.

¹⁾ Berechnet: 77,8% Cd, 22,2% NH₂.

²⁾ Vgl. Anm. 2 zu Tabelle 1.

Tabelle 4
Lösungswärmen von Zink- und Cadmiumamid

Nr.	Präparat	Einwaage in g	$\Delta t_{\text{korr.}}^1)$	Mol. Lösungs- wärme kcal	Lösungs- wärme korr.
Zn(NH₂)₂					
1	2	0,9422	1,256	54,7	55,8
2	2	0,2718	0,363	54,8	55,9
3	2	0,4820	0,648	55,2	56,3
4	3	0,9234	1,251	55,6	56,7
5	3	1,1598	1,549	54,8	55,9
$+ 56,1 \pm 0,2$					
Cd(NH₂)₂					
1	4	0,4866	0,488	61,1	66,9
2	5	0,9885	1,017	62,6	65,9
3	3	0,9393	0,967	62,7	64,7
4	3	1,0762	1,091	61,7	63,8
5	2	0,9206	1,004	66,4	66,5
$+ 65,6 \pm 0,6$					

Da die für die Messungen verwendeten Präparate nicht 100%ig waren, mußte an den Lösungswärmen eine Korrektur angebracht werden. Die Zinkamid-Präparate enthielten etwa 2% Fremdstoffe organischer Natur. Diese organischen Stoffe tragen wahrscheinlich zu der Lösungswärme nur wenig bei. Deshalb werden den weiteren Berechnungen um 2% reduzierte Einwaagen zugrunde gelegt. So erhält man als Mittelwert der molekularen Lösungswärme des Zinkamids $56,1 \pm 0,2$ kcal. Die durch die Korrektur bedingte Unsicherheit dürfte $\pm 0,5$ kcal nicht übersteigen.

Weniger einfach war die Korrektur der Lösungswärmen der Cadmiumamid-Präparate. Auf Grund der Analysenzahlen (vgl. Tabelle 2) wurden die Mengen der Verunreinigungen (CdO, CdCNS, KCNS, KNH₂, KOH), die in den Präparaten enthalten waren, abgeschätzt. Die Lösungswärme des Cadmiumamids wurde sodann unter Berücksichtigung der Lösungswärmen dieser meist geringen Beimengungen berechnet. In der Tabelle 4 ist als Mittelwert der korrigierten molekularen Lösungswärme $65,6 \pm 0,6$ kcal angegeben. Die Unsicherheit dieses Wertes schätzen wir auf etwa ± 1 kcal.

Es mußten ferner die Lösungswärmen von wasserfreiem Zinkchlorid und Cadmiumchlorid bestimmt werden. Literaturwerte konnten nicht verwendet werden, da die Lösungswärmen dieser

¹⁾ Der Wasserwert des Kalorimeters war bei den in dieser Tabelle aufgenommenen Bestimmungen 421,4 kcal.

Chloride stark konzentrationsabhängig sind¹⁾. Überdies mußte mit der Möglichkeit gerechnet werden, daß sich die Lösungswärmen in Salzsäure, wegen der Neigung dieser Chloride zur Komplexbildung,

Tabelle 5
Lösungswärmen von Zink- und Cadmiumchlorid

Nr.	Präparat	Einwaage in g	$\Delta t_{\text{korr.}}^{\text{2)}$	Mol. Lösungs- wärme kcal
ZnCl₂				
1	1	1,0752	0,150	8,01
2	2	1,0420	0,145	8,00
3	1	0,8155	0,113	7,96
				$+ 7,99 \pm 0,02$
CdCl₂				
1	1	2,5929	0,014 ₃	0,43
2	2	2,3127	0,014 ₀	0,47
3	2	2,0389	0,013 ₁	0,50
4	2	1,9584	0,011 ₄	0,45
				$+ 0,46 \pm 0,02$

stark von den Lösungswärmen in Wasser unterscheiden. Die Präparate wurden durch Erhitzen der Metalle im Chlorstrom hergestellt und unter Ausschluß von Feuchtigkeit in Glaskirschen umgefüllt. Die gefundenen Lösungswärmen, vgl. Tabelle 5, weichen wie erwartet stark von den in der Literatur vorliegenden Lösungswärmen in Wasser ab: Für Zinkchlorid werden 15,63 kcal³⁾ angegeben, für Cadmiumchlorid 3,01 kcal³⁾.

5. Berechnung der Bildungswärmen

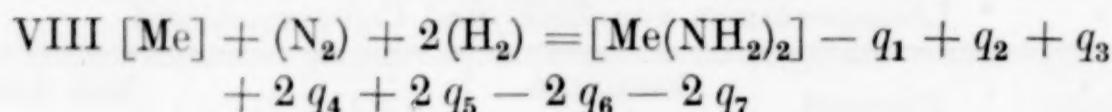
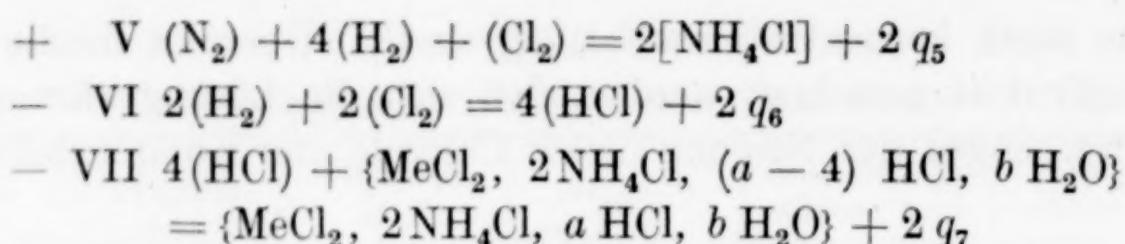
Das für die Berechnung der Bildungswärmen verwendete Reaktionsschema lautet:

- I $[\text{Me}(\text{NH}_2)_2] + \{a \text{ HCl}, b \text{ H}_2\text{O}\} = \{\text{MeCl}_2, 2 \text{ NH}_2\text{Cl}, (a-4) \text{ HCl}, b \text{ H}_2\text{O}\} + q_1$
- + II $[\text{MeCl}_2] + \{a \text{ HCl}, b \text{ H}_2\text{O}\} = \{\text{MeCl}_2, a \text{ HCl}, b \text{ H}_2\text{O}\} + q_2$
- + III $[\text{Me}] + (\text{Cl}_2) = [\text{MeCl}_2] + q_3$
- + IV $2[\text{NH}_4\text{Cl}] + \{\text{MeCl}_2, a \text{ HCl}, b \text{ H}_2\text{O}\} = \{\text{MeCl}_2, 2 \text{ NH}_4\text{Cl}, a \text{ HCl}, b \text{ H}_2\text{O}\} + 2 q_4$

¹⁾ Vgl. z. B. M. QUINTIN in LANDOLT-BÖRNSTEIN-ROTH, III. Erg.-Bd. S. 2790.

²⁾ Wasserwert des Kalorimeters: 421,4 kcal.

³⁾ LANDOLT-BÖRNSTEIN-ROTH, 2. Bd. 1554.



Die verwendeten thermischen Größen sind im folgenden zusammengestellt; q_4 bis q_7 sind der vorstehenden Arbeit entnommen.

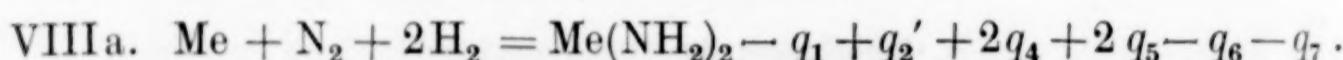
	q_1	q_2	q_3	q_4	q_5	q_6	q_7
Zn	+ 56,1	+ 8,0	+ 98,0 ¹⁾	- 4,1	+ 74,8	+ 43,8	+ 34,4
Cd	+ 65,6	+ 0,5	+ 93,1 ²⁾	- 4,1	+ 74,8	+ 43,8	+ 34,4

Für die molekulare Bildungswärme von Zink- und Cadmiumamid aus den Elementen erhält man demnach:



Die Unsicherheit dieser Werte auf Grund der von uns durchgeführten Messungen dürfte beim Zinkamid etwa $\pm 0,5$ kcal, bei Cadmiumamid etwa ± 1 kcal sein.

Wie groß die Unsicherheit ist, die durch die Verwendung der Literaturwerte in die Berechnung eingeht, kann man bei Anwendung eines anderen Gleichungsschemas beurteilen. Benutzt man die Lösungswärme des Metalls (q_2') an Stelle der des Chlorids (q_2), so kommt man zu folgender Summengleichung:



In diesem Fall ist die eine unsichere Hilfsgröße, die Bildungswärme des Metallchlorids (q_3), ausgeschaltet und die andere, die Lösungswärme des Chlorwasserstoffs (q_7), tritt nicht so stark in Erscheinung. Diese Überprüfung konnte am leichtesten beim Zink durchgeführt werden, dessen Lösungswärme unter den erforderlichen Bedingungen zu 29,9 kcal von uns bestimmt wurde; die Bildungswärme des Zinkamids berechnet sich dann nach Gleichung VIIIa

¹⁾ Für die Bildungswärme des Zinkchlorids liegen Messungen zwischen 97,2 und 99,85 kcal vor: LANDOLT-BÖRNSTEIN-ROTH, 2. Bd. 1521, I. Erg.-Bd. 826, II. Erg.-Bd. 1510, III. Erg.-Bd. 2765. Der uns am wahrscheinlichsten erscheinende Mittelwert ist oben verwendet.

²⁾ Von LANDOLT-BÖRNSTEIN-ROTH, III. Erg.-Bd. 2765 als wahrscheinlichster Mittelwert angegeben.

zu 37 kcal gegen 35 kcal auf dem anderen Wege. Diese Abweichung liegt zwar außerhalb der Fehlergrenze unserer Messungen, ist aber als tragbar anzusehen.

6. Thermische Zersetzung

Beim Erhitzen zersetzt sich Zinkamid unter Ammoniakabgabe. Diese Zersetzung ist schon bei 200° deutlich feststellbar. Bei etwa 330° und einem Druck von etwa 10 mm bildet sich ein Zinknitrid der Zusammensetzung Zn_3N_2 . Über dieses Nitrid berichten wir demnächst ausführlicher in dieser Zeitschrift.

Ob außer dem Amid und dem Nitrid noch ein Zinkimid besteht, läßt sich nicht mit Sicherheit sagen. Ein exakter tensimetrischer Abbau, der diese Frage entscheiden sollte, scheiterte daran, daß die Drucke sich außerordentlich langsam einstellten und auch nicht annähernd reversibel waren. Trotzdem wurde ein orientierender Versuch bei 230° durchgeführt. Die Druckablesung wurde stets nach 15-tägiger Einstellzeit vorgenommen; aus der Zeit-Druckkurve ist jedoch zu ersehen, daß diese Werte noch keine Enddrucke sind.

Zinkamid gab nach 15-tägiger Einstellzeit bei 230° einen Druck von etwa 100 mm. Die Isotherme fällt mit sinkenden NH_2 -Gehalten ab. Eine Diskontinuität bei der Zusammensetzung des Imids war jedoch nicht festzustellen. Röntgenaufnahmen an Proben, die während eines Abbauversuches wiederholt in Markröhren abgefüllt wurden, gaben auch keine Anzeichen für das Auftreten eines Imids. Wir halten es infolgedessen nicht für wahrscheinlich, daß ein Zinkimid unter diesen Bedingungen entsteht. Die thermodynamischen Verhältnisse in dem System Zink-Ammoniak werden wir in der oben erwähnten Arbeit über Zinknitrid behandeln.

Auch das Cadmiumamid wurde in einem orientierenden Versuch in ähnlicher Weise abgebaut; es beginnt schon bei 120° sich merklich zu zersetzen. Bei der Zersetzung bildete sich neben Cadmiumnitrid auch Cadmiummetall. Dies ist nicht überraschend, da Cadmiumnitrid vermutlich eine sehr schwach exotherme oder sogar eine endotherme Verbindung sein dürfte. Ob man ein reines Cadmiumnitrid durch thermischen Abbau des Amids herstellen kann, können wir derzeit nicht beurteilen. Weitere Versuche zur Klärung dieser Verhältnisse sind im Gange. Anzeichen für die Bildung eines Imids wurden beim Cadmium auch nicht beobachtet.

7. Schlußbemerkung

Die Eingliederung der vorstehenden Versuchsergebnisse ist ebenfalls in der ersten zusammenfassenden Mitteilung dieser Arbeitsreihe vorgenommen worden¹⁾). Die Bildungswärmen und auch die Angaben über die thermische Zersetzung des Zink- und Cadmiumamids gestatteten es, durch Kombination mit anderen thermochemischen Werten, die energetischen Verhältnisse der Amide der beiden ersten Nebengruppen abzuschätzen. Ferner konnte man die Unterschiede in den elektrostatischen Bindungsverhältnissen bei den Amiden der zweiten Nebengruppe gegenüber denen der Hauptgruppe deutlich erkennen.

Ich danke der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Unterstützung dieser Arbeit, ferner Herrn Prof. W. KLEMM für die Beistellung der Institutsmittel.

¹⁾ R. JUZA, *l. c.*, S. 86.

Danzig-Langfuhr, Institut für anorganische Chemie der Technischen Hochschule.

Heidelberg, Chemisches Institut der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 15. August 1937.